



**Microstructures et interfaces céramique/métal obtenues  
par dépôt physique : vers une conception architecturée  
des systèmes revêtus multi-matériaux. Contribution au  
contrôle des propriétés des dépôts épais à base de  
céramique**

Vincent Guipont

► **To cite this version:**

Vincent Guipont. Microstructures et interfaces céramique/métal obtenues par dépôt physique : vers une conception architecturée des systèmes revêtus multi-matériaux. Contribution au contrôle des propriétés des dépôts épais à base de céramique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Limoges, France, 2013. tel-01393886

**HAL Id: tel-01393886**

**<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/tel-01393886>**

Submitted on 8 Nov 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LIMOGES

COLLEGE DOCTORAL de SITE  
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie pour l'Information

FACULTE de Sciences et Techniques

Laboratoire SPCTS

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée par

Vincent GUIPONT

Mémoire Final

**Microstructures et interfaces céramique/métal  
obtenues par dépôt physique :  
*vers une conception architecturée  
des systèmes revêtus multi-matériaux***

\*\*\*

*Contribution au contrôle des propriétés des dépôts épais à base de  
céramique*

Devant le jury composé de

Rapporteurs

M. Didier Chicot	Professeur des Universités	U. Lille
M. Hanlin Liao	Professeur des Universités	U. Belfort-Montbéliard
M. Bernard Normand	Professeur des Universités	INSA Lyon

Examineurs

M. Michel Boustie	Directeur de Recherche CNRS, HDR	ENSMA Poitiers
M. Alain Denoirjean	Directeur de Recherche CNRS, HDR	U. Limoges
M. Pierre Fauchais	Professeur des Universités	U. Limoges
M. Michel Jeandin	Directeur de Recherche, HDR	MINES ParisTech

Membre Invité

M. Daniel Tréheux	Professeur des Universités	Ecole Centrale de Lyon
-------------------	----------------------------	------------------------



## Sommaire

<b>Sommaire</b>	<b>3</b>
<b>Résumé</b>	<b>7</b>
<b>Remerciements</b>	<b>9</b>
<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>PARTIE A : Notice Individuelle</b>	<b>15</b>
<b>1. Présentation personnelle et parcours professionnel</b>	<b>15</b>
<b>2. Biographie</b>	<b>16</b>
<b>3. Laboratoire d'accueil : Centre des Matériaux de MINES ParisTech</b>	<b>17</b>
<b>4. Contributions à la direction des travaux de thèse [TH]</b>	<b>18</b>
<b>5. Production scientifique</b>	<b>20</b>
5.1. Synthèse de la production scientifique – données bibliométriques	20
5.2. Revues d'impact international avec comité de lecture [RICL]	21
5.3. Contribution à des ouvrages [CO]	22
5.4. Revues d'impact national avec comité de lecture [RNCL]	23
5.5. Brevets [Br]	23
5.6. Conférences invitées (plénières/thématiques) dans des congrès internationaux [CI]	23
5.7. Actes de congrès internationaux avec comité de lecture [AICL]	24
5.8. Actes de congrès nationaux avec comité de lecture [ANCL]	26
5.9. Actes de congrès internationaux et nationaux sans comité de lecture [AIN]	26
5.10. Congrès internationaux et nationaux sans comptes rendus [CIN]	30
5.11. Publications/Communications diverses [PCD]	32
5.12. Rapports de contrats (Hors rapports d'avancement contractuels dans le cadre des thèses ) [RC]	32
<b>6. Collaborations scientifiques, Actions de recherche, activités d'enseignement, activités administrative &amp; collectives, gestion de la recherche, missions</b>	<b>35</b>
6.1. Collaborations Scientifiques	35
6.1.1. Collaborations Inter-laboratoires Internationaux	35
6.1.2. Collaborations Inter-laboratoires Nationaux	35
6.1.3. Collaborations Inter-laboratoires-Mines ParisTech	37
6.1.4. Collaborations Inter-équipes /Centre des Matériaux	37
6.1.5. Collaborations Intra-équipe SIP / Centre des Matériaux	37
6.2. Actions de Recherche	38
6.2.1. Participation à programmes d'équipement avec appel à propositions	38
6.2.2. Participation à l'animation en réseau	38
6.2.3. Participation à programmes R&D multi-partenariaux avec appel à projet	38
6.2.4. Montage en coordination directe de l'appel à projet	38
6.2.5. Participation à programmes industriels directs	39
6.2.6. Tâches académiques	39
6.3. Activités d'Enseignement, Responsabilités Pédagogiques	40
6.4. Activités Administratives Collectives, Gestion de la Recherche	40
6.4.1. Administratives collectives internes	40
6.4.2. Administratives collectives externes	40
6.5. Séjours et Missions à l'étranger	40
6.5.1. Séjour à l'étranger	40
6.5.2. Missions à l'étranger (en liaison avec les réseaux Scientifiques et Technologiques des Ambassades du Ministère des Affaires Etrangères et EGIDE)	40
<b>Quelques abbréviations et acronymes</b>	<b>41</b>
<b>Partie B : Microstructures et interfaces céramique/métal obtenues par dépôt physique : vers une conception architecturée des systèmes revêtus multi-matériaux</b>	<b>43</b>
<b>1. Introduction à la thématique</b>	<b>43</b>



<b>2. Position de la thématique dans l'équipe SIP : Surfaces-Interfaces-Procédés</b>	<b>53</b>
<b>3. Mise-en-œuvre des structures composites par projection thermique avec atmosphère contrôlée</b>	<b>55</b>
3.1. Introduction	55
3.2. La projection plasma en surpression HPPS et HPRPS : comment opérer ?	55
3.2.1. L'équipement CAPS MINES ParisTech	55
3.2.2. Mise-au-point de conditions opératoires	55
3.2.2.1. Choix de gaz plasmagènes et fonctionnement d'un plasma en mode HPPS	56
3.2.2.2. Choix des conditions d'injection de poudres en mode HPPS	57
3.3. La projection plasma en surpression HPPS et HPRPS : influence de la surpression sur la nature composite des dépôts.	57
3.3.1. Substrats et états de surface préalables	57
3.3.2. Démarche exploratoire en relation avec le mode HPPS ou HPRPS	58
3.3.3. Dépôts multiphasés de céramique par CAPS : cas de l'hydroxyapatite	59
3.3.3.1. Nature des phases et porosité d'HAP projeté en HPPS	59
3.3.3.2. Quelques perspectives	60
3.3.4. Dépôts céramique/métal par projection réactive d'azote en surpression : cas de TA6V/TiN	60
3.3.4.1. Effet de pression	60
3.3.4.2. Nitruration des lamelles et précipitation de TiN	61
3.3.4.3. Quelques perspectives	62
3.3.5. Dépôts monophasés de céramique par CAPS en surpression : cas de l'alumine	63
3.3.5.1. Dépôts d'alumine HPPS vs. APS	63
3.3.5.2. Lamelles d'alumine HPPS vs APS	65
3.3.5.3. Quelques perspectives	66
3.4. Dépôts composites métal-céramique avec apport multiple de matière	66
3.4.1. Dépôts composites métal-céramique par projection plasma ou cold spray	67
3.4.2. Co-projection ou projection de mélange par plasma	67
3.4.3. Projection de mélanges ou poudres composites par cold spray	68
3.4.3.1. Cas de poudres très fines (<10µm)	68
3.4.3.2. Cas de poudres fines et grosses (>10µm)	69
3.4.4. Post-traitements d'imprégnation	70
3.4.4.1. Imprégnation de dépôt céramique par une résine époxyde	70
3.4.4.2. Imprégnation de dépôt céramique par un métal en voie électrochimique	71
3.4.5. Post-traitement laser sur dépôt composite céramique-verre	72
<b>4. Propriétés des dépôts projetés en relation avec la nature composite de la microstructure</b>	<b>73</b>
4.1. Introduction	73
4.2. Caractéristiques morphologiques et distribution des phases et défauts	73
4.2.1. Morphologie de la porosité des dépôts plasma de céramiques	73
4.2.1.1. Porosité réelle par l'analyse d'images MEB : représentation 2D	73
4.2.1.2. Porosité réelle par l'analyse d'images tomographiques : représentation 3D	74
4.2.1.3. Porosité 3D par la simulation de microstructures poreuses	76
4.2.2. Morphologie de microstructures de dépôts par cold spray	77
4.2.2.1. Morphologie des pores de dépôts cold spray	78
4.2.2.2. Dispersion de renforts fins de dépôts cold spray composites	79
4.2.3. Morphologie 3D de particules cold spray d'aluminium	79
4.2.3.1. Segmentation 3D	80
4.2.3.2. Indice d'imbrication 3D	81
4.3. Caractéristiques et propriétés mécaniques en relation avec la microstructure	82
4.3.1. Céramique poreuse monophasée	82
4.3.1.1. Mesures de microdureté et nanodureté	82
4.3.1.2. Module d'élasticité de l'alumine $\gamma$ plasma par éléments finis	83
4.3.2. Céramique poreuse polyphasée	84
4.3.3. Céramique poreuse imprégnée	85
4.3.4. Composite métal-céramique à renforts dispersés	86
4.3.4.1. Par projection plasma réactive	86
4.3.4.2. Par projection cold spray	87
4.4. Propriétés électriques/diélectriques	89
4.4.1. Propriétés diélectriques de l'alumine poreuse	90
4.4.1.1. Résistivité et permittivité à l'ambiante	90
4.4.1.2. Conduction et piégeage d'électrons implantés sous vide (Méthode Miroir)	90
4.4.1.3. Prédiction de la permittivité par éléments finis à partir de la microstructure	92

4.4.1.3.1.	Calcul 2D à partir d'une microstructure réelle	92
4.4.1.3.2.	Calcul 3D à partir d'une microstructure simulée	93
4.4.1.4.	Mesures électriques en milieu liquide	94
4.4.2.	Dépôts métal-céramique à résistivité contrôlée	95
<b>5.</b>	<b>Développement de l'essai d'adhérence LASAT appliqué aux dépôts céramiques obtenus par voie physique</b>	<b>97</b>
5.1.	Introduction	97
5.2.	L'essai d'adhérence LASAT par choc laser : Généralités & Contexte	97
5.2.1.	Endommagement par écaillage induit par choc laser	97
5.2.2.	Décohésion de revêtement par LASAT	98
5.2.2.1.	Conditions de choc laser	99
5.2.2.2.	Diagnostic de la décohésion	99
5.2.2.3.	Outils numériques : contrainte & endommagement par choc laser	100
5.3.	LASAT appliqué aux dépôts épais de céramique	100
5.3.1.	Apport de la tache blanche créée par LASAT	100
5.3.1.1.	Origine de la tache blanche	100
5.3.1.2.	Diagnostic de la décohésion	101
5.3.1.3.	Relaxation des contraintes internes	102
5.3.1.4.	Limites d'application et perspectives	103
5.3.2.	Protocoles LASAT-1D et LASAT-2D	103
5.3.2.1.	Protocole LASAT-1D	103
5.3.2.2.	Protocole LASAT-2D « face arrière »	104
5.3.2.3.	Protocole LASAT-2D « face avant »	106
5.3.2.4.	LASAT-1D vs. LASAT-2D	106
5.4.	Evaluation de la résistance interfaciale de dépôt épais de céramiques par LASAT	107
5.4.1.	LASAT & Conception ou « design » d'interfaces	107
5.4.1.1.	Aspects morphologiques	107
5.4.1.2.	Aspects physico-chimiques	108
5.4.1.3.	Aspects mécaniques	109
5.4.2.	LASAT & Interfaces évolutives	110
5.4.2.1.	Suivi de l'adhérence par LASAT <i>ex situ</i>	110
5.4.2.2.	Suivi de l'adhérence par LASAT <i>in situ</i>	111
5.4.3.	LASAT comme machine de contrôle	111
5.5.	Potentiels de la méthode LASAT	112
<b>6.</b>	<b>Projet de recherche</b>	<b>115</b>
6.1.	Contexte et démarche générale	115
6.2.	Thèmes de recherches à développer	115
6.2.1.	Nouvelles conceptions d'interface	115
6.2.2.	Nouvelles microstructures de dépôts céramiques	116
6.2.3.	Développement de l'essai LASAT	117
•	Cas de dépôts fins ou épais	118
•	Cas de grands diamètres de décohésion	119
•	Cas du choc laser côté dépôt (face avant)	119
•	Mise-en-place d'un outil de simulation numérique dédié au LASAT-2D	119
6.2.4.	Lien entre adhérence, fissuration interfaciales et état des contraintes résiduelles	120
6.3.	Synthèse du projet	120
<b>7.</b>	<b>Sélection de travaux scientifiques dans la bibliographie</b>	<b>123</b>
	<b>Liste des figures</b>	<b>127</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>131</b>
	<b>ANNEXES</b>	<b>133</b>
<b>1.</b>	<b>Liste des encadrements</b>	<b>133</b>
1.1.	Participation à des Jurys de Thèse [JT]	133
1.2.	Encadrement de Stagiaires [ST]	134
1.3.	Encadrement de Chercheurs Post Doc/Ingénieurs Contractuels [PDI]	136
1.4.	Encadrement de Personnels Techniques	138
<b>2.</b>	<b>Activités d'Enseignement</b>	<b>140</b>
<b>3.</b>	<b>Séjours et Missions</b>	<b>142</b>

3.1.	Tan Chin Tuan Fellowship, NTU Singapour (3 mois)	142
<b>4.</b>	<b>Cinq publications majeures</b>	<b>144</b>
4.1.	L.Gillibert et al. : 3D Multiscale Segmentation and Morphological Analysis of X-ray Microtomography from Cold-sprayed Coatings, Journal of Microscopy, 2012	146
4.2.	C.Feng et al. : B <sub>4</sub> C/Ni composite coatings prepared by cold spray of blended or cvd-coated powders, Journal of Thermal Spray Technology, 2012	160
4.3.	V.Guipont et al. : Bond strength determination of hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrates using the LAser Shock Adhesion Test (LASAT), Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2010	172
4.4.	S.Beauvais et al. : Study of the porosity in plasma-sprayed alumina through an innovative three-dimensional simulation of the coating buildup, Metallurgical and Materials Transactions A, 2008	182
4.5.	V.Guipont et al. : High-pressure plasma spraying of hydroxyapatite powders, Materials Science and Engineering A, 2002	197

## Résumé

Les travaux résumés dans ce mémoire offrent une synthèse de l'activité de recherche de Vincent GUIPONT, chercheur permanent ARMINES au Centre des Matériaux (UMR 7633) de MINES ParisTech depuis 1996. Ses travaux s'intègrent dans l'activité de recherche « revêtements et traitements de surfaces » du C2P (Centre de Compétence en Procédés de Projection) au sein de l'équipe SIP (Surfaces-Interfaces-Procédés). Ils constituent une contribution dans le domaine du Génie des Matériaux qui est essentiellement dédiée aux dépôts épais issus de poudre projetée en atmosphère neutre ou réactive grâce à l'emploi d'une enceinte multi-procédés de projection plasma CAPS. Cette contribution est portée par l'étude approfondie des microstructures et interfaces céramique/métal obtenues par CAPS, et donc on s'intéresse nécessairement à la maîtrise du procédé de projection plasma en atmosphère contrôlée, notamment pour la maîtrise de la porosité ou de la réactivité *in situ*. A ce procédé de mise en forme à l'état liquide sont venus s'ajouter d'autres procédés de projection basés sur d'autres modes de transformations de la matière. Ce peut être à l'état solide dans le cas du procédé de projection dynamique par gaz froid ou « cold spray » ou à l'état gazeux dans le cas du procédé EB-PVD. L'ensemble de ces procédés physiques en voie sèche offrent de nombreux modes d'élaboration dont certains encore inexplorés pour la synthèse de revêtements multi-matériaux par apport incrémental de matière. Dans cet exposé des travaux, on passe en revue les différentes voies d'élaboration exploitées pour la mise au point de microstructures « composites » de dépôt et des interfaces hétérogènes substrat/dépôt qui en résultent, plus particulièrement les interfaces céramique/métal. Ceci permet d'introduire une approche architecturée des systèmes de revêtements issus de matière projetée.

Après une description générale de la thématique, trois parties sont présentées. La première traite de la mise-en-œuvre des structures composites par projection thermique par plasma ou à froid par cold spray en fonction de l'atmosphère contrôlée et de la réactivité associée. La seconde partie met en avant les caractéristiques et propriétés des dépôts associées à la nature composite de la microstructure. Enfin, dans la troisième partie, l'aspect adhérence & fissuration est abordé par l'exposé des travaux au sujet du développement de l'essai d'adhérence LASAT (Laser Shock Adhesion Test) appliqué aux dépôts céramiques obtenus par dépôt physique.

Dans la première partie, l'accent est mis sur l'effet de la pression en projection plasma CAPS (mode HPPS) dont on résume les conditions opératoires à partir d'expérimentations sans poudre ou avec poudre pour l'obtention de dépôt. On introduit alors les différentes voies d'obtention de dépôts multi-phasés à base de céramique selon les transformations subies par la poudre pendant le dépôt en mode neutre ou réactif, par co-projection ou post-traitement d'imprégnation par exemple. La porosité est traitée comme une phase à part entière ce qui permet d'exploiter une approche « composite » pour les dépôts CAPS d'une céramique monophasée poreuse dont on entend exploiter l'architecture du réseau de pores pour les propriétés d'usage. C'est pourquoi dans la seconde partie on aborde les caractéristiques morphologiques des microstructures de dépôts projetés essentiellement au travers de l'étude 2D et 3D de la porosité de dépôts plasma céramiques. L'aspect morphologie 3D (porosité, morphologie de particules déposées) est aussi introduit dans le cas des microstructures de dépôts cold spray qui sont encore peu étudiées actuellement. De ces connaissances de la distribution de la matière, une contribution est donnée sur l'estimation et la mesure des caractéristiques et propriétés mécaniques ou électriques pour les différentes microstructures composites élaborées. La troisième partie est une démonstration de l'essai d'adhérence LASAT appliqué aux dépôts céramiques épais par plasma ou EB-PVD. On décrit en premier les modalités de ce nouvel essai et les retombées avérées et envisagées du diagnostic de la décohésion interfaciale par la « tache blanche ». Ce diagnostic est introductif à un nouveau mode d'essai LASAT : le LASAT-2D fondé sur la mesure du diamètre de décohésion dont on expose dans ce mémoire les derniers développements qui concernent à la fois les aspects expérimentaux et numériques. Ces travaux sur l'adhérence permettent de mieux fonder la notion de conception d'interface ou « design d'interface ». Il s'agit de toutes opérations visant à modifier les caractéristiques morphologiques, physico-chimiques ou mécaniques d'une interface d'un revêtement avant ou après sa réalisation.

Ainsi en combinant le « design d'interface » et la mesure de l'adhérence par LASAT, on positionne le projet de recherche qui sera dédié à *l'élaboration de systèmes revêtus par voie physique à base de céramique avec tenue mécanique interfaciale améliorée*.



# Remerciements

Je souhaite exprimer mes vifs remerciements aux membres du jury qui ont aimablement accepté de passer en revue mon parcours, ma thématique et mon projet de recherche au travers de cet examen que constitue l'Habilitation à Diriger des Recherches. Je suis très heureux de pouvoir partager avec des experts ce qui a déclenché et entretenu mon engouement pour la Science et le Génie des Matériaux les années passées et ce qui j'espère portera mon activité pour les années à venir. Je remercie particulièrement M. le Professeur Pierre Fauchais et M. Alain Denoirjean pour m'avoir guidé et encouragé pendant que, sur le métier, je mettais (et remettais...) l'ouvrage. C'est un honneur dont j'espère me montrer digne mais également un plaisir non feint de présenter ma contribution dans le domaine des revêtements par projection thermique à l'Université de Limoges.

Michel Jeandin m'a accueilli en 1996 dans son groupe de recherche au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris. Sans savoir que j'allais participer à une « aventure » professionnelle et humaine de longue durée ; et puisque l'occasion m'est donnée de regarder en arrière, je voudrais lui dire un grand merci pour m'avoir fait confiance et permis de collaborer avec lui. Ensuite, j'ai pu avec son aide commencer de creuser mes propres sillons en Recherche. Cette reconnaissance est également tournée vers Nicole Fabrègue et Francois Borit qui sont depuis toujours deux précieux collaborateurs pour la réalisation des idées et pour m'épauler au quotidien quand ils n'épaulent pas d'autres chercheurs ou jeunes en formation.

Il faut que je témoigne également de ma profonde gratitude vers les collègues chercheurs, techniciens et administratifs du Centre des Matériaux (CdM) en général et de l'équipe Surfaces-Interfaces-Procédés (SIP) en particulier. Un remerciement chaleureux pour Dominique Blondeau, Véronique Matos, Saro Bonneville et Odile Adam. Tous sont un des rouages indispensables de cette mécanique humaine au comportement forcément élastique, que constitue un laboratoire de recherche comme le CdM.

Et puis, il faut remercier les « jeunes » : stagiaires, futurs docteurs et post-docs qui ont contribué de façon déterminante et bien souvent avec un enthousiasme communicatif à ces années de travail.

Enfin, je vais remercier et surtout embrasser mes parents Denise et Jacques, mes deux frères et ma sœur et mes deux grands dadais. A tous mes proches, c'est le moment de vous dire du fond du cœur que c'est bon de vous savoir jamais très loin.



*« Loin de s'émerveiller, la pensée objective doit ironiser »  
La psychanalyse du feu (1937)*

*Gaston Bachelard  
Né à Bar-sur-Aube le 27 juin 1884 et mort à Paris le 16 octobre 1962*





# Introduction

Ce mémoire est rédigé en vue de l'obtention de l'Habilitation à Diriger les Recherches (HDR). Deux grandes parties le composent :

La Partie A ou Notice Individuelle est une vue synthétique du parcours professionnel mené essentiellement au Centre des Matériaux P.-M. Fournier au travers d'une liste exhaustive des travaux de recherches auxquels le rédacteur de ce mémoire a contribué à différents degrés d'initiation, de responsabilité et d'encadrement : Travaux de thèse, Publications, Collaborations scientifiques et Actions de recherche. La part du parcours professionnel consacrée à l'enseignement au cours de la carrière est également résumée en même temps que les contributions à la vie administrative à l'échelle du laboratoire ou de la communauté scientifique française ou internationale.

La Partie B propose une synthèse de la contribution scientifique de l'auteur depuis 1996 au sein du groupe C2P. Elle constitue un condensé et un historique ayant conduit à la construction de sa thématique de recherche. Une introduction permet de proposer au lecteur un cadre général pour les différents travaux de recherche menés et originellement débutés autour de **l'élaboration et la caractérisation de dépôts projetés obtenus sur l'installation CAPS (Controlled Atmosphere Plasma Spraying)**. Pour cela, on balaye de façon générique les nombreuses facettes des procédés de projection (plasma ou cold spray essentiellement) au travers du **rôle de l'atmosphère en projection thermique**. On montre comment cet aspect associé à l'environnement de projection concerne à la fois la mise-en-œuvre de paramètres adaptés pour les procédés industriels à disposition dans la thématique mais surtout quelles retombées sur le dépôt lui-même (sa microstructure) et sur l'interface via l'interaction avec le substrat. L'introduction générale est suivie par trois grandes parties consacrées à l'exposé de résultats scientifiques choisis. La première grande partie illustre les différentes voies de contrôle de l'atmosphère (dont la pression de chambre CAPS) notamment lors de la mise-en-œuvre de dépôts céramiques. On entend montrer que l'atmosphère est un atout très important pour la maîtrise et l'amélioration des systèmes revêtus, notamment pour les dépôts céramiques poreux. On introduit et généralise alors la notion de microstructure « composite » pour aborder l'élaboration des dépôts mais surtout les propriétés des dépôts céramiques ou à base de céramiques. Ainsi, par la démonstration de la variété et de la richesse des microstructures produites à partir de poudres, on entend montrer comment mieux décrire la matière projetée comme une matière « architecturée » pour laquelle on peut proposer des propriétés d'usage améliorées. Dans une seconde grande partie, est présentée une contribution sur l'influence de l'architecture des dépôts (dont on a montré précédemment qu'elle-même est influencée par les conditions d'atmosphère pendant le dépôt) sur quelques propriétés ou caractéristiques choisies mais essentielles pour l'emploi des dépôts. Il s'agit des caractéristiques ou propriétés, morphologiques, mécaniques et électriques des dépôts à base de céramique qui sont traitées dans ce mémoire. On verra que cela passe par l'analyse et l'observation poussée de la matière projetée. On montrera alors les outils d'observation et d'analyse 3D déployés pour étendre au volume la notion d'architecture associée à l'apport incrémental de matière projetée. Une troisième grande partie introduit la notion d'adhérence des dépôts (autre propriété essentielle des systèmes revêtus) et vise à montrer comment exploiter le contrôle de l'adhérence par choc laser (méthode LASAT) dans le cas d'espèce des revêtements de céramique poreux (cas dépôt de biocéramique, de barrière thermique). Grâce à l'emploi de cette méthode par choc laser qui est très rapide et surtout sans contact sur une plaque revêtue simple, on démontre dans cette partie comment on peut envisager différemment la mesure d'adhérence et la rapprocher le plus possible de l'étape de mise au point ou de contrôle de fabrication des dépôts.

Ces trois parties sont ponctuées par l'énoncé du projet de recherche qui découle naturellement de la thématique résumée précédemment mais qui est orienté vers *l'élaboration de systèmes revêtus par voie physique à base de céramique avec tenue mécanique interfaciale améliorée*.



# PARTIE A : Notice Individuelle

## 1. Présentation personnelle et parcours professionnel

Dr. Vincent GUIPONT

Né le 6 Sept. 1965

à Bar-sur-Aube (Aube)

Nationalité Française

Célibataire, 2 Enfants

Adresse professionnelle : MINES ParisTech



Centre des Matériaux/UMR CNRS 7633

10, Rue H. Desbruères, BP87, 91003 Evry

Tél. /fax : 01 60 76 30 72 / 31 50

Courriel : [vincent.guipont@mines-paristech.fr](mailto:vincent.guipont@mines-paristech.fr)

### Formation :

- 1990-94 : Doctorat «Génie des Matériaux», Ecole Centrale de Lyon (félicitations du jury)
- 1989-90 : DEA de Chimie Physique, U. Dijon
- 1987-89 : Maîtrise Sciences & Techniques «Fabrication & Emploi des Matériaux», U. Dijon
- 1983-97 : DEUG « Science et Structure de la Matière » option PC, U. Dijon
- 1983 : Baccalauréat série D – Lycée G. Bachelard de Bar-Sur-Aube

### Parcours Professionnel :

- 10/01-... : Chercheur-Enseignant, ING C ARMINES, MINES ParisTech, Centre des Matériaux
- 06/99-09/99 : Chercheur invité, Nanyang Technological University, Singapour
- 09/96-09/01 : Attaché de Recherche Contractuel, MINES ParisTech, Centre des Matériaux,
- 10/90-11/94 : Doctorant, bourse MRES (30 mois)+ ½ ATER (12 mois), Ecole Centrale de Lyon
- 10/89-09/90 : Stagiaire DEA, vacataire rémunéré CNRS 12 mois, U. Dijon,
- 07/89-08/89 : Stagiaire BAC+4 rémunéré, Manoir Industrie (Site de Custines)
- 09/84-08/89 : Surveillant de nuit en internat en lycées publics à ½ temps (statut étudiant-salarié)

### Thèmes de Recherche :

#### **Elaboration de revêtements épais obtenus par des procédés physiques en voie sèche à partir de poudre :**

- Projection plasma sous atmosphère contrôlée (CAPS) en environnement neutre ou réactive, en surpression
- Projection dynamique par gaz froid « cold spray »
- Traitements et modifications de surface (pré- et post-traitements)

#### **Microstructures et interfaces issues d'apport incrémental de matière projetée :**

- Dépôts épais de céramiques : cas de microstructures multiphasées poreuses et multi-fissurées
- Dépôts épais à base de céramiques : cas de microstructures composites céramique/métal par mélange de matière ou réactivité *in situ*
- Interfaces céramique/métal (plasma, EB-PVD, cold spray...)
- Relation adhérence et tenue à la fissuration (cas de sollicitations proches de conditions en service)
- Développement de l'essai d'adhérence LASAT par choc laser pour l'étude des liaisons céramique/métal

#### **Caractéristiques et propriétés morphologiques, mécaniques et physiques des systèmes revêtus à base de céramique**

## 2. Biographie



Vincent GUIPONT (Dr.) a été initié à la Science des Matériaux à l'Université de Bourgogne (Dijon, France). Après une Maîtrise de Sciences et Techniques (filière Ingénieur à l'Université), il débute son apprentissage de la recherche au sein du laboratoire CNRS de Recherche la Réactivité des Solides sous la direction de Jean-Claude Mutin (DR CNRS) et le soutien d'un grand groupe industriel dans le domaine des céramiques techniques. Il obtient son Diplôme d'Etudes Approfondies de Physique-Chimie en 1990 et travaille alors une année complète en laboratoire comme vacataire du CNRS sur la synthèse et caractérisation de poudres précurseurs pour la fabrication d'un oxyde de terre rare. Accueilli par le Professeur Daniel Tréheux à l'Ecole Centrale de Lyon au sein du département Matériaux-Mécanique

Physique, il prépare alors son doctorat de 3ème cycle en Science et Génie des Matériaux sous la direction de Serge Fayeulle. Ses travaux de thèse soutenus en 1994 constituent une première contribution à l'étude de caractéristiques mécaniques de liaisons céramique/métal au travers de la détermination des contraintes résiduelles de composants céramo-métalliques obtenus par brasage (dans le cadre d'une étude industrielle multipartenariale conduite par l'Institut de Soudure). Il assume alors des enseignements pour les ingénieurs Centraliens en qualité de vacataire puis sur un poste d'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à mi-temps. Inscrit sur les listes de qualification aux fonctions de maître de conférences (sections CNU 28, 33 et 60), il rejoint alors le Centre des Matériaux de MINES ParisTech courant 1996 en qualité de post-doc pour accompagner la création du Centre de Compétence en Projection Plasma dirigé par Michel Jeandin (DR MINES ParisTech) avec qui il anime le « club C2P ». Il participe alors activement aux différentes études RD académiques et projets industriels directs ou multi-partenaires financés par des organismes étatiques (ANR, FUI...) essentiellement dédiées à la maîtrise de la projection plasma sous atmosphère contrôlée avec l'emploi du système CAPS. Il entame ainsi sa mission de chercheur et d'enseignant au sein de l'institution MINES ParisTech appointé par l'association de recherche ARMINES pour la recherche contractuelle. En 2001, il intègre l'équipe des chercheurs permanents du Centre des Matériaux au sein de l'équipe SIP (Surfaces-Interfaces-Procédés). En 2006, il accompagne l'évolution de l'activité de recherche au C2P (rebaptisé alors Centre de Compétence en Procédés de Projection) dans le domaine des traitements et revêtements de surface en aidant à l'accueil de la technologie Cold Spray puis celle de LASAT pour la mesure d'adhérence des dépôts projetés par choc laser. Il prend une part active dans le lancement et l'animation du « Club Cold Spray » et participe à quelques enseignements de master recherche et mastères spécialisés sur les « Revêtements et Traitements de Surfaces », notamment pour les applications dans le domaine des prothèses et biomatériaux. Depuis 2010, il développe son projet de recherche autour de l' *élaboration de systèmes revêtus par voie physique à base de céramique avec tenue mécanique interfaciale améliorée.*

### 3. Laboratoire d'accueil : Centre des Matériaux de MINES ParisTech



Le Centre des Matériaux P.-M. Fourt ([www.mat.ensmp.fr](http://www.mat.ensmp.fr)) est un centre de recherche de l'Ecole des Mines de Paris, sous tutelle du Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Emploi. L'Ecole est membre des réseaux ParisTech (MINES ParisTech) et GEM (Groupement des Ecoles des Mines). Le Centre des Matériaux est associé au CNRS dans le cadre d'une Unité Mixte de Recherche (UMR 7633). En partenariat avec ARMINES qui est l'association de recherche contractuelle, l'Ecole des Mines est labellisée comme Institut CARNOT (M.I.N.E.S.).

Le Centre des matériaux est situé, depuis sa création en 1967, sur le site d'Évry-Corbeil à proximité de la Société SNECMA du groupe SAFRAN. Ses activités concernent principalement les matériaux de structure utilisés dans les secteurs de l'aéronautique, l'énergie, l'automobile et la mécanique. Le Centre est associé au CNRS dans le cadre d'une Unité mixte de recherche (UMR 7633) du département des Sciences pour l'ingénieur appartenant à la Fédération francilienne des laboratoires en mécanique et matériaux dont l'objectif est de coordonner les initiatives des laboratoires de l'Île-de-France travaillant sur cette thématique. Il est partenaire des pôles de compétitivité constitués en Île-de-France (pôles SYSTEM@TIC, ASTech, MOVE'O, EMC2, I-TRANS) et du pôle scientifique d'Évry Vals-de-Seine qui regroupe aussi l'Université d'Évry, l'INT, l'ENSIEI et le Genopole. La majeure partie des actions est réalisée en collaboration avec de grands groupes industriels, mais de nombreux travaux concernent aussi les PME-PMI.

Le centre des matériaux a été noté A+ par l'AERES et son effectif en 2011 était de 36 Enseignants-Chercheurs, 56 Personnels techniques et administratifs, 100 thésards (32 thèses soutenues en 2011)

Cinq grandes équipes composent le Centre des Matériaux :

- Équipe Surfaces, Interfaces, Procédés (SIP)
- Équipe Matériaux & Mécanique (MM)
- Équipe Comportement à Hautes Températures (CHT)
- Équipe Composites, Assemblages, Modélisation (CAM)
- Équipe Comportement & Calcul de Structures (CoCas)

## 4. Contributions à la direction des travaux de thèse [TH]

Nombre de thèses avec participation au suivi et à l'orientation [TH]	16
--	----

Les travaux des thèses ayant donné lieu à une contribution directe sont listés ci-dessous. Cet exercice fut mené en qualité de « Maître de Thèse » à partir d'une inscription sur une liste d'aptitude interne MINES ParisTech. L'appui donné dans les thèses peut concerner le montage scientifique et financier du projet, la formation et le suivi du jeune, l'intervention sur l'orientation et la valorisation des travaux scientifiques des futurs docteurs pendant la thèse ou après la thèse. Une estimation en % de cette contribution est fournie à titre indicatif. En guise de borne basse, une contribution estimée à 5% reflète déjà un engagement sur une partie significative de la thèse mais dont l'impact reste limité par rapport à la direction et l'orientation de la thèse. Par contre, une contribution plus haute est estimée à 50% et traduit une implication majeure dans la thèse avec une autonomie poussée sur certains aspects scientifiques ou d'orientation en accord avec le directeur de thèse. La participation aux jurys, à l'encadrement de stagiaires ingénieurs ou universitaires, chercheurs contractuels et post-doc est détaillée à l'Annexe I (p. 133).

### 2009-2012

[TH16] THESE Kostoula Triantou (05/2012), National Technical University of Athens (NTUA)  
**Study of simple and composite cold sprayed coatings : microstructure, co-deposition mechanism, tribology and corrosion resistance**

Directeur de Thèse : Prof. D. Pantelis Contribution : 5%

### 2011-2014

[TH15] THESE Geoffrey BEGUE (en cours), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Etude de l'endommagement du système barrière thermique par mesure de l'adhérence par choc laser (LASAT)**

Directeur de Thèse : M. Jeandin Contribution : 50%

### 2010-2013

[TH14] THESE Caroline GUINARD (en cours), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Etude du perçage laser de revêtements barrières thermiques produits par projection plasma pour application aéronautique**

Directeur de Thèse : M. Jeandin Contribution : 50%

### 2009-2013

[TH13] THESE Gregory Fabre (en cours), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Etude de l'endommagement du système barrière thermique par mesure de l'adhérence par choc laser (LASAT)**

Directeur de Thèse : M. Jeandin Contribution : 50%

### 2007-2010

[TH12] THESE Serge Guetta (soutenue 02/2010), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Influence des conditions d'impact sur l'adhérence de cuivre projeté dynamiquement sur l'aluminium**

Directeur de Thèse : M. Jeandin Contribution : 10%

[TH11] THESE Gilles Rolland (soutenue 06/2010), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Elaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par cold spray : Applications aux contacts électriques (Prix Bodycote SF2M 2011)**

Directeur de Thèse : M. Jeandin Contribution : 15%

### 2004-2008

[TH10] THESE Olivier Amsellem (soutenue 02/2008), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Simulations 2D et 3D de microstructure d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> projetée plasma pour l'étude de ses propriétés mécaniques et électriques**

Directeur de Thèse : M. Jeandin Contribution : 25%

**2002-2007**

- [TH9] THESE Mélissa Delqué (soutenue 06/2007), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetés plasma**

Directeur de Thèse : M. Jeandin

Contribution : 15%

**2002-2007**

- [TH8] THESIS Dimitris Christoulis (01/2007), National Technical University of Athens (NTUA)  
**Study of the flattening mechanism of melted droplets during coatings formation using plasma-spraying technique**

Directeur de Thèse : Prof. D. Pantelis

Contribution : 5%

**2001-2004**

- [TH7] THESE Sophie Barradas (soutenue 12/2004), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Etude à l'aide du choc laser des mécanismes d'adhérence aux interfaces Cu/Al et Cu/Cu obtenues par projection thermique**

Directeur de Thèse : M. Jeandin

Contribution : 10%

- [TH6] THESE Benjamin Henry (soutenue 12/2004), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Relation contraintes-adhérence dans des dépôts d'Inconel 625 élaborés par plasma-formage sur un substrat organique**

Directeur de Thèse : M. Jeandin

Contribution : 15%

**1999-2003**

- [TH5] THESE Sébastien Beauvais (soutenue 07/2003), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma**

Directeur de Thèse : M. Jeandin

Contribution : 25%

- [TH4] THESE Montserrat Espanol Pons (soutenue 04/2003), Nanyang Technological Univ. (Singapour), SMPE  
**Developing Hydroxyapatite CAPS Coatings On Metallic Implants For Tissue Replacement**

Directeur de Thèse : Prof. K.A.Khor

Contribution : 15%

**1997-2000**

- [TH3] THESE Sébastien Hédacq (soutenue 12/2000), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Etude de l'adhérence et de la construction d'un dépôt en acier inoxydable par projection plasma sur un substrat polymère**

Directeur de Thèse : M. Jeandin

Contribution : 15%

**1996-1999**

- [TH2] THESE Luc Decker (soutenue 03/1999), Mines ParisTech – Centre de Morphologie Mathématique  
**Modèles de structures aléatoires de type réaction-diffusion**

Directeur de Thèse : D. Jeulin

Contribution : 5%

**1995-1998**

- [TH1] THESE Hélène Hubert (soutenue 12/1998), Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Métallisation d'un polymère thermoplastique par projection plasma thermique : étude des interactions entre le plasma, les particules projetées et le substrat dans le cas de dépôt d'aluminium sur polyéthylènetéréphtalate (PET)**

Directeur de Thèse : M. Jeandin

Contribution : 5%



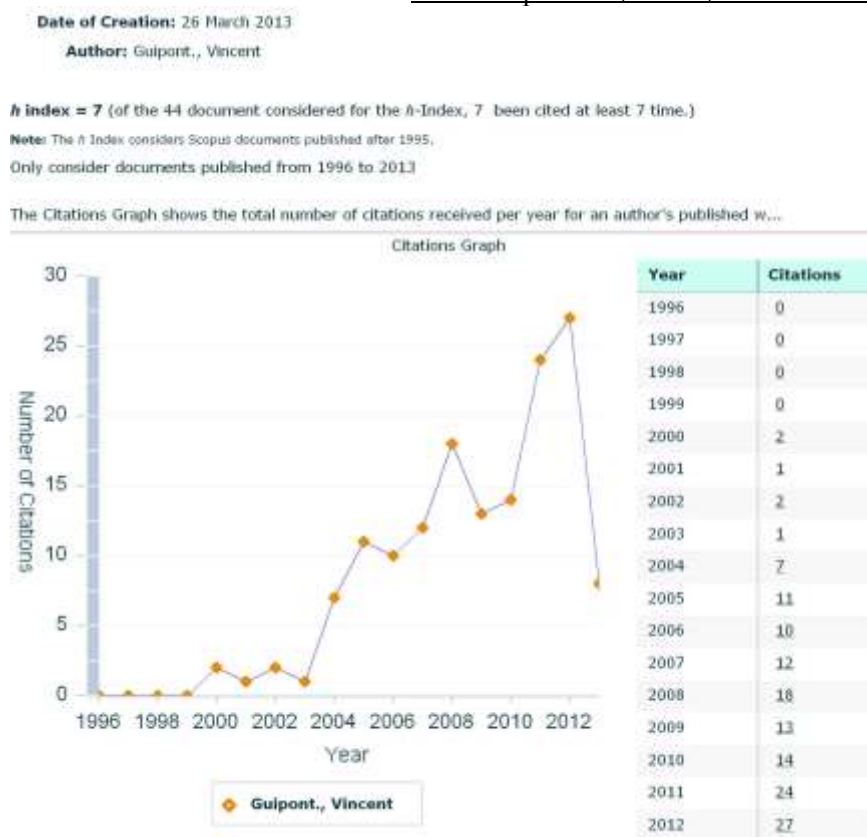
## 5. Production scientifique

### 5.1. Synthèse de la production scientifique – données bibliométriques

Revue d'impact international avec comité de lecture	[RICL]	28
Contribution à des ouvrages	[CO]	1
Revue d'impact national avec comité de lecture	[RNCL]	5
Brevets	[Br]	5
Conférences invitées (plénières/thématiques) dans des congrès internationaux	[CI]	3
Actes de congrès internationaux avec comité de lecture	[AICL]	25
Actes de congrès nationaux avec comité de lecture	[ANCL]	0
Actes de congrès internationaux sans comité de lecture	[AIN]	41
Congrès internationaux et nationaux sans comptes rendus	[CIN]	28
Publications/Communications diverses	[PCD]	7
Rapports de contrats (Hors rapports contractuels de thèses)	[RC]	31
Communication orale par V.Guipont	[CO]	33

Profil personnel en ligne avec données bibliométriques :

[www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=6602179376](http://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=6602179376)



Profil bibliométrique, ex : nombre de citations par année (donnée Scopus)

---

## 5.2. Revues d'impact international avec comité de lecture [RICL]

---

**Copies de 5 publications majeures en encadré (cf. copie en Annexe [53]4)**

2012

- [RICL28] G.Rolland, P.Sallamand, V.Guipont, M.Jeandin, E.Boller, C.Bourda : *Damage study of cold-sprayed composite materials for application to electrical contacts*, **Journal of Thermal Spray Technology**, 21(5) : 758-772, 2012

[RICL27] L.Gillibert, C.Peyrega, D.Jeulin, V.Guipont, M.Jeandin : *3D Multiscale Segmentation and Morphological Analysis of X-ray Microtomography from Cold-sprayed Coatings*, **Journal of Microscopy**, 248(2), 187-199, 2012

[RICL26] C.Feng, V.Guipont, M.Jeandin, O.Amsellem, F.Pauchet, R.Saenger, S.Bucher, C.Iacob : *B<sub>4</sub>C/Ni composite coatings prepared by cold spray of blended or cvd-coated powders*, **Journal of Thermal Spray Technology**, 21(3-4) : 561-570, 2012

- [RICL25] O.Amsellem, E.Boller, K.Madi, F.Pauchet, F.Borit, D.Jeulin, V.Guipont, M.Jeandin : *Three-Dimensional Simulation of Porosity in Plasma-Sprayed Alumina using Microtomography and Electrochemical Impedance Spectrometry for Finite Element Modeling of Properties*, **Journal of Thermal Spray Technology**, 21(2) : 193-201, 2012 (**Best Paper Award JTST 2012**)

2011

- [RICL24] G.Rolland, P.Sallamand, V.Guipont, M.Jeandin, E.Boller, C.Bourda : *Laser-induced damage in cold-sprayed composite coatings*, **Surface and Coatings Technology**, 205 (21-22) : 4915-4927, 2011

- [RICL23] L.Berthe, M.Arrigoni, M.Boustie, J.P.Cuq Lelandais, C.Broussillou, G.Fabre, M.Jeandin, V.Guipont, M.Nivard, *State of art for LASer Adhesion Test (LASAT)*, **Nondestructive Testing and Evaluation**, 26(3-4) : 303-317, 2011

- [RICL22] D.K.Christoulis, S.Guetta, V.Guipont, M.Jeandin : *Influence of the substrate on the deposition of cold sprayed titanium : an experimental and numerical study*, **Journal of Thermal Spray Technology**, 20(3) : 523-533, 2011

2010

[RICL21] V.Guipont, S.Bansard, M.Jeandin, K.A.Khor, M.Nivard, L.Berthe, J.P.Cuq-Lelandais, M.Boustie : *Bond strength determination of hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrates using the LASer Shock Adhesion Test (LASAT)*, **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 95A(4) : 1096-1104, 2010

- [RICL20] D.K.Christoulis, S.Guetta, E.Irissou, V.Guipont, M.H.Berger, M.Jeandin, J.-G.Legoux, C.Moreau, Y.Ichikawa, K.Ogawa, S.Costil, M.Boustie : *Cold-spraying coupled to nano-pulsed Nd-YaG laser surface pre-treatment*, **Journal of Thermal Spray Technology**, 19(5) : 1062-1073, 2010

- [RICL19] G.Rolland, V.Guipont, M.Jeandin, C.Peyrega, D.Jeulin, W.Ludwig : *Microstructures of cold-sprayed coating investigated by X-Ray microtomography*, **Thermal Spray Bulletin**, 2/10 : 140-147, 2010

- [RICL18] I. Jouanny, S.Labdi, P.Aubert, C.Buscema, O.Maciejak, M.-H.Berger, V.Guipont, M.Jeandin : *Structural and mechanical properties of titanium oxide thin films for biomedical application*, **Thin Solid Films**, 518 : 3212-3217, 2010

2009

- [RICL17] S.Guetta, M.-H.Berger, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, M.Boustie, Y.Ichikawa, K.Sakaguchi, K.Ogawa : *Influence of particle velocity on adhesion of cold-sprayed splats*, **Journal of Thermal Spray Technology**, 18(3) : 331-342, 8, 2009

2008

- [RICL16] D.K.Christoulis, D.I.Pantelis, N.De Dave-Fabrègue, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Effect of substrate temperature and roughness on the solidification of copper plasma sprayed droplets*, **Materials Science and Engineering A**, 485(1-2) : 119-129, 2008

- [RICL15] O.Amsellem, K.Madi, F.Borit, D.Jeulin, V.Guipont, M.Jeandin, E.Boller, F.Pauchet : *Two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) analyses of plasma-sprayed alumina microstructures for finite-element simulation of Young's modulus*, **Journal of Materials Science**, 43(12) : 4091-4098, 2008

[RICL14] S.Beauvais, V.Guipont, M.Jeandin, D.Jeulin, A.Robisson, R.Saenger : *Study of the porosity in plasma-sprayed alumina through an innovative three-dimensional simulation of the coating buildup*, **Metallurgical and Materials Transactions A**, 39(11) : 2711-2724, 2008

2007

[RICL13] C.Colin, V.Guipont, F.Delannay : *Equilibrium distribution of liquid during sintering of assemblies of WC/Co cermets*, **Metallurgical and Materials Transactions A**, 38A (1) : 150-158, 2007

[RICL12] S.Barradas, V.Guipont, R.Molins, M.Jeandin, M.Arrigoni, M.Boustie, C.Bolis, L.Berthe, M.Ducos : *Laser shock flier impact simulation of particle-substrate interactions in cold spray*, **Journal of Thermal Spray Technology**, 16(4) : 548-556, 2007

[RICL11] Y.Ichikawa, S.Barradas, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, M.Nivard, L.Berthe, K.Ogawa, T.Shoji : *Evaluation of adhesive strength of thermal-sprayed hydroxyapatite coatings using the LAser Shock Adhesion Test (LASAT)*, **Materials Transactions**, 48(4) : 793-798, 2007

2006

[RICL10] D.K.Christoulis, D.I.Pantelis, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Effect of substrate preparation on flattening of plasma sprayed aluminium bronze powders*, **Surface Engineering**, 22(6) : 420-431, 2006

2005

[RICL9] S.Beauvais, V.Guipont, M.Jeandin, D.Juve, D.Treheux, A.Robisson, R.Saenger : *Influence of defect orientation on electrical insulating properties of plasma-sprayed alumina coatings*, **Journal of Electroceramics**, 15(1) : 65-74, 2005

2004

[RICL8] S.Beauvais, V.Guipont, F.Borit, M.Jeandin, M.Espanol, K.A.Khor, A.Robisson, R.Saenger : *Process-microstructure-property relationships in controlled atmosphere plasma spraying of ceramics*, **Surface and Coatings Technology**, 183(2-3) : 204-211, 2004

2002

[RICL7] M.Espanol, V.Guipont, K.A.Khor, M.Jeandin, N.Llorca Isern : *Effect of heat treatment on high pressure plasma sprayed hydroxyapatite* S.Beauvais, V.Guipont, M.Jeandin, D.Juve, D.Treheux, A.Robisson, R.Saenger : *Influence of defect orientation on electrical insulating properties of plasma-sprayed alumina coatings*, **Journal of Electroceramics**, 15(1) : 65-74, 2005coatings, **Surface Engineering**, 18(3) : 213-218, 2002

[RICL6] V.Guipont, M.Espanol, F.Borit, N.Llorca-Isern, M.Jeandin, K.A.Khor, P.Cheang : *High-pressure plasma spraying of hydroxyapatite powders*, **Materials Science and Engineering A**, 325(1-2) : 9-18, 2002

[RICL5] X.-Q.Ma, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Thin alumina coating deposition by using controlled atmosphere plasma spray system*, **Journal of Advanced Materials**, 34(4) : 52-57, 2002

2001

[RICL4] H.Gassot, T.Junquera, V.Ji, M.Jeandin, V.Guipont, C.Coddet, C.Verdy, L.Grandsire : *Comparative study of mechanical properties and residual stress distributions of copper coatings obtained by different thermal spray processes*, **Surface Engineering**, 17(4) : 317-322, 2001

2000

[RICL3] S.Hédacq, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Innovative surface microcracking treatment of polymeric substrate to be coated with plasma sprayed stainless steel*, **Materials Science and Technology**, 16(10) : 1139-1148, 2000

1999

[RICL2] M.Jeandin, F.Borit, V.Guipont, L.Decker, D.Jeulin, M.Suzuki, S.Sodeoka : *Lattice gas modelling in thermal spraying*, **Surface Engineering**, 15(3) : 191-194, 1999

1998

[RICL1] V.Guipont, E.Cochelin, F.Borit, L.Decker, D.Jeulin, M.Jeandin : *Application of lattice gas models to plasma spraying*, **Surface Engineering**, 14(5) : 400-404, 1998

### 5.3. Contribution à des ouvrages [CO]

1994

- [CO1] V.Guipont : Déterminations expérimentales de contraintes résiduelles dans le cas d'assemblages Céramique/Métal réalisés par brasage : application au couple Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/XC18, Thèse Doctorat, Science et Génie des Matériaux, Ecole Centrale de Lyon , n° 94-50 : 218 p., 1994

---

#### 5.4. Revues d'impact national avec comité de lecture [RNCL]

---

2010

- [RNCL5] M.Jeandin, D.Christoulis, F.Borit, M.-H.Berger, S.Guetta, G.Rolland, V.Guipont, E.Irissou, J.-G.Legoux, C.Moreau, M.Nivard, L.Berthe, M.Boustie, W.Ludwig, K.Sakaguchi, Y.Ichikawa, K.Ogawa, S.Costil : *Amélioration des propriétés de surfaces par projection dynamique par gaz froid et laser*, **Traitement & Matériaux**, 402 : 31-36, 2010

2008

- [RNCL4] D.Christoulis, S.Guetta, G.Rolland, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Projection dynamique par gaz froid (1/2)*, **Galvano-Organo** , 778 : 61-63, 2008
- [RNCL3] D.Christoulis, S.Guetta, G.Rolland, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Les applications en projection dynamique par cold spray (2/2)*, **Galvano-Organo** , 779 : 65-67, 2008

2000

- [RNCL2] S.Hédacq, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Nouveau procédé d'outillage rapide par projection plasma de coques épaisses d'acier sur un modèle en résine élaboré par stéréolithographie*, **Matériaux & Techniques**, 88 : 17-23, 2000

1994

- [RNCL1] P.Lourdin, V.Guipont, D.Juvé, D.Tréheux : *Mechanical behavior of metal-ceramic bonds*, **Journal de Physique III**, 4(10) : 1883-1898, 1994

---

#### 5.5. Brevets [Br]

---

2011

- [BR5] G.Fabre, J.-Y.Guedou, V.Guipont , M. Jeandin : *Procédé de détermination de l'apparition de décohésions dans une couche de revêtement en céramique transparente formée sur un substrat*, **Brevet déposé**, France FR 1157283, 2011 (extension internationale en cours)
- [BR4] G.Fabre, V.Guipont , M. Jeandin : *procédé de détermination de l'adhérence d'une couche de barrière thermique en céramique formée sur un substrat par application d'une impulsion laser côté barrière thermique*, **Brevet déposé**, France FR 1157284, 2011 (extension internationale en cours)

2008

- [BR3] S.Barradas, V.Guipont, M.Jeandin, J.-F.Bourlier : *Procédé de détermination de l'adhérence d'une couche de barrière thermique en céramique formée sur un substrat*, **Brevet déposé**, France # 2 926 137, 2008

2004

- [BR2] B.Henry, E.Welvaert, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *A process to coat low-resistant substrates using thermal spraying*, **Brevet déposé**, Europe, Etats-Unis, Japon, # 2 840924, 2004

1998

- [BR1] S.Hedacq, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Surface processing of substrates prior to plasma spraying*, **Brevet déposé**, Europe, Etats-Unis, Japon, # 2 785 934, 1998

---

#### 5.6. Conférences invitées (plénières/thématiques) dans des congrès internationaux [CI]

---

2006

- [CI3] V.Guipont : *A composite approach to investigate microstructure of as-sprayed and post-treated alumina coatings*, **5th International Conference on Materials Processing for Properties and Performance (5th MP3)**, Singapore, 11-15 Dec. 2006 (*communication orale par V.Guipont*)

2004

- [CI2] V.Guipont, S.Beuvais, M.Jeandin : *Alumina coatings using controlled atmosphere plasma spraying (CAPS) : study of porosity and assessment of insulating properties involving 3D simulation of the coating build-up*, **Thermal Spray in Singapore Symposium**, IoM East-Asia, Singapore, 14 May 2004 (*communication orale par V.Guipont*)

2002

- [CI1] V.Guipont, M.Jeandin : *Academic studies and industrial applications of controlled atmosphere plasma spraying*, **Indo-French Workshop "Thermal Spray Coatings : Science & Technology"**, Hyderabad, India, 25-27 Nov. 2002 (*communication orale par V.Guipont*)

---

## 5.7. Actes de congrès internationaux avec comité de lecture [AICL]

---

2012

- [AICL25] G.Rolland, Y.Zeralli, V.Guipont, M.Jeandin, S.Hardy, L.Doublet, C.Bourda : *Lifetime of cold-sprayed electrical contacts*, **26th International Conference on Electrical Contacts (ICEC 2012)**, Beijing, China, 14-17 May 2012, IET Pub., 2012, p.338-345
- [AICL24] C.Guinard, V.Guipont, H.Proudhon, M. Jeandin, J. Girardot, M. Schneider, L. Berthe, A.Martin : *Study of Delamination Induced by Laser-Drilling of Thermally-Sprayed TBC Interfaces*, **Thermal Spray 2012 : International Thermal Spray Conference and Exposition**, Houston, Texas, USA, 21-24 May 2012, Eds : R.S. Lima, A. Agarwal, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, A. McDonald, F.-L. Toma, ASM pub., 114-119, 2012
- [AICL23] D.Giraud, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, J.M.Malhaire : *Metallization of a Polymer Using Cold Spray : Application to Aluminum Coating of Polyamide 66*, **Thermal Spray 2012 : International Thermal Spray Conference and Exposition**, Houston, Texas, USA, 21-24 May 2012, Eds : R.S. Lima, A. Agarwal, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, A. McDonald, F.-L. Toma, ASM pub., 265-270, 2012
- [AICL22] O.Amsellem, F.Pauchet, M. Jeandin, V.Guipont : *Interconnected Porosity Modification of Plasma Sprayed Alumina Coating Using Excimer Laser Surface Treatment*, **Thermal Spray 2012 : International Thermal Spray Conference and Exposition**, Houston, Texas, USA, 21-24 May 2012, Eds : R.S. Lima, A. Agarwal, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, A. McDonald, F.-L. Toma, ASM pub., 521-528, 2012

2011

- [AICL21] G.Fabre, V.Guipont, M.Jeandin, M.Boustie, J.P.Cuq-Lelandais, L.Berthe, J-Y.Guedou, A.Pasquet : *LASER Shock Adhesion Test (LASAT) of Electron Beam Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings (EB-PVD TBCs)*, European Symposium on Superalloys and their Applications, 25-28 May 2010, Freiburg, Germany, 2010 (poster) **Advanced Materials Research**, Vol. 278, 509-514, 2011.

2010

- [AICL20] D.I.Pantelis, K.I.Triantou, Ch.I.Sarafoglou, D.Christoulis, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Microstructural study of copper and copper/alumina composite coatings produced by cold spray process*, **Advanced Materials Research**, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC'09), Berlin, Germany, 25-29 Aug. 2009, 89-91 : 556-561, 2010, Eds : T.Chandra, N.Wanderka, W.Reimers, M.Ionescu, Pub : TTP (poster)
- [AICL19] M.Jeandin, D.Christoulis, F.Borit, M.H.Berger, S.Guetta, G.Rolland, V.Guipont, E.Irissou, J.G.Legoux, C.Moreau, M.Nivard, L.Berthe, M.Boustie, W.Ludwig, K.Sakaguchi, Y.Ichikawa, K.Ogawa, S.Costil : *Lasers and Thermal Spray*, **Materials Science Forum**, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC'09), Berlin, Germany, 25-29 Aug. 2009, 638-642 : 174-181, 2010, Eds : T.Chandra, N.Wanderka, W.Reimers, M.Ionescu, Pub : TTP (oral)
- [AICL18] M.Jeandin, D.Christoulis, F.Borit, M.-H.Berger, S.Guetta, G.Rolland, V.Guipont, F.N'Guyen, D.Jeulin, E.Irissou, J.G.Legoux, C.Moreau, M.Nivard, L.Berthe, M.Boustie, W.Ludwig,



K.Sakaguchi, Y.Ichikawa, K.Ogawa, S.Costil : *A socratic approach to surface modification : the example of thermal spray*, **24th International Conference Surface Modification Technologies (SMT24)**, 7-9 Sept. 2010, Dresden, Germany, 2010, 9 pp., Eds : T.S.Sudarshan, L.-M.Berger, Pub : Asm international (oral)

2008

- [AICL17] K.I.Triantou, C.I.Sarafoglou, T.Tsiourva, D.I.Pantelis, D.K.Christoulis, V.Guipont, M.Jeandin, M.Vardavoulas : *Case studies of cold sprayed coatings*, **7th International conference "The coatings in manufacturing engineering"**, Chalkidiki, Greece, 1-3 Oct. 2008, 279-288, 2008, Eds : K.D.Bouzakis, F.W.Bach, B.Denkena, M.Geiger, Pub : CIRP (oral)
- [AICL16] M.Boustie, A.Claverie, T.De Resseguier, L.Berthe, M.Nivard, S.Barradas, V.Guipont, M.Jeandin, F.Pons, P.Combis : *Experimental simulation of bonding processes by laser spallation*, **21th International Conference Surface Modifications Technologies (SMT21)**, Paris, France, 24-26 Sept. 2007, 191-196, 2008, Eds : T.S.Sudarshan, M.Jeandin, Pub : Asm international (oral)

2007

- [AICL15] Amsellem, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, F.Pauchet : *A composite approach to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based plasma-sprayed coatings*, **20th International Conference Surface Modifications Technologies (SMT20)**, Vienna, Austria, 25-29 Sept. 2006, 30-34, 2007, Eds : T.S.Sudarshan, J.J.Stiglich, Pub : Asm international (oral)

2006

- [AICL14] C.I.Sarafoglou, D.I.Pantelis, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Air plasma-sprayed titanium coatings produced using different oxidation conditions*, **18th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT18)**, Dijon, France, 15-17 Nov. 2004, 119-125, 2006, Eds : T.S.Sudarshan, M.Jeandin, J.J.Stiglich, Pub : Asm International (poster)
- [AICL13] D.K.Christoulis, D.I.Pantelis, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Effect of substrate roughness and temperature on splat formation in plasma sprayed aluminium bronze*, **18th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT18)**, Dijon, France, 15-17 Nov. 2004, 73-83, 2006, Eds : T.S.Sudarshan, M.Jeandin, J.J.Stiglich, Pub : Asm International (oral)
- [AICL12] D.K.Christoulis, D.I.Pantelis, N.De Dave-Fabrègue, F.Borit, F.Grillon, V.Guipont, M.Jeandin : *A stereoscopic method for the study of plasma sprayed splats*, **15th Conference of the International Federation of Heat Treatment and Surface Engineering (IFHTSE15)**, Vienna, Austria, 25-29 Sept. 2006, 500-505, 2006, Ed : H.Jaeger, Pub : ASMET (oral)
- [AICL11] M.Delque, N.De Dave, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, S.Coindeau, P.Aubert : *Nanoindentation combined with atomic force microscopy of HPRPS wear-resistant Ti-based composite coatings*, **18th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT18)**, Dijon, France, 15-17 Nov. 2004, 341-346, 2006, Eds : T.S.Sudarshan, M.Jeandin, J.J.Stiglich, Pub : Asm Int. (oral)

2005

- [AICL10] D.K.Christoulis, D.I.Pantelis, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, : *Study of flattening mechanism of plasma sprayed copper particles*, **5th International Conference On Coatings In Manufacturing Engineering**, Kalithea-Chalkidiki, Greece, 5-7 Oct., 229-239, 2005, Eds : K.D.Bouzakis, B.Denkena, M.Geiger, H.-K.Toenshoff, Pub : CIRP (oral)

2004

- [AICL9] K.A.Khor, M.Español Pons, G.Bertran, N.Llorca Isern, M.Jeandin, V.Guipont : *Confocal microscopy characterization of in vitro tests of controlled atmosphere plasma spraying hydroxyapatite (CAPS-HA) coatings*, **Key Engineering Materials**, 16th International Symposium on Ceramics in Medicine (BIOCERAMICS 16), Porto, Portugal, 6-9 Nov. 2003, 254-256 : 319-322, 2004, Eds : M.A.Barbosa, F.J.Monteiro, R.Correia, B.Leon, Pub : TTP (oral)

2003

- [AICL8] B.Henry, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, D.Pachoutinsky, J.Lu, E.Welvaert : *Residual stresses in Inconel 625 coating of organic-based composites obtained by plasma spraying with atmosphere and temperature control (ATC)*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2003)**, Orlando, USA, 5-8 May 2003, 2 : 1675-1681, 2003, Eds : B.R.Marple, C.Moreau, Pub : Asm international (oral)
- [AICL7] V.Guipont, J.-P.Fauvarque, S.Beauvais, M.Jeandin, H.Le Guyader, H.Lepresle, A.-M.Grolleau : *Ceramic coating of alloy 625 using controlled atmosphere plasma spraying for sea water corrosion*

protection, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2003)**, Orlando, USA, 5-8 May 2003, 1 : 255-261, 2003, Eds : B.R.Marple, C.Moreau, Pub : Asm international (communication orale par V.Guipont)

2002

- [AICL6] H.Gassot, T.Junquera, V.Ji, W.Seiler, M.Jeandin, V.Guipont : *X-ray diffraction residual stress analyses on a copper coating realized by inert plasma spray*, **Materials Science Forum**, 6th European Conference on Residual Stresses (ECRS 6), Coimbra, Portugal, 10-12 Jul. 2002, 404(4) : 425-430, 2002, Eds : A.M.Dias, J.Pina, A.C.Batista, E.Diogo, Pub : TTP (oral)

2001

- [AICL5] T.Junquera, M.Fouaidy, H.Gassot, J.Lesrel, S. Bousson, J.C.Lescornet, M.Jeandin, V.Guipont : *Superconducting RF cavity stiffening with thick plasma sprayed copper coating*, **Advances in Cryogenic Cooling**, Joint Cryogenic Engineering Conference/International Cryogenic Materials Conference, Madison, USA, 16-20 Jul. 2001, 47(613) : 523-530, 2002, Eds : M.Adams et al., Pub : AIP (oral)
- [AICL4] M.Jeandin, S.Hedacq, J.-P.Beaulieu, F.Borit, V.Guipont : *Controlled superficial cracking of the substrate to enhance adhesion of plasma sprayed coatings*, **15th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT15)**, Indianapolis, USA, 5-8 Nov. 2001, 203-213, 2002, Eds : T.S.Sudarshan, J.J.Stiglich, M.Jeandin, Pub : Asm international (oral)

2000

- [AICL3] H.Gassot, J.Junquera, V.Ji, M.Jeandin, V.Guipont, C.Coddet, C.Verdy, L.Grandsire : *A comparative study of the mechanical properties and residual stress distributions of copper coatings obtained by different thermal spray processes*, **14th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT14)**, Paris, France, 11-13 Sept. 2000, 16-23, 2001, Eds : T.S.Sudarshan, M.Jeandin, Pub : Asm international (oral)

1998

- [AICL2] D.Treheux, S.Fayeulle, V.Guipont, J.-P.Jacquemin : *Calculation and experimental determination of the residual stresses in a metal-ceramic bond*, **Interfacial Science in Ceramic Joining**, NATO Advanced Research Workshop, Bled, Slovenia, 12-15 Nov. 1997, NATO ASI series, 58 : 311-317, 1998, Eds : A.Bellosi, T.Kosmac, A.Tomsia, Pub : Kluwer Academic (oral)
- [AICL1] E.Cochelin, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, L.Decker, D.Jeulin : *Application of lattice-gas models to plasma spraying*, **11th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT11)**, Paris, France, 8-10 Sept. 1997, 21-30, 1998, T.S.Sudarshan, M.Jeandin, K.A.Khor, Pub : Asm international (poster par V.Guipont)

---

## 5.8. Actes de congrès nationaux avec comité de lecture [ANCL]

---

Aucun

---

## 5.9. Actes de congrès internationaux et nationaux sans comité de lecture [AIN]

---

2012

- [AIN41] C.Guinard, V.Guipont, M.Jeandin, T.Morgeneyer, H.Proudhon, J.Girardot, M.Schneider, L.Helfen : *Analyse non destructive des défauts engendrés par le perçage laser des barrières thermiques*, **Séminaire Européen Applications des Lasers de Puissance (LASER'AP7)**, 1-5 Oct. 2012, Oléron, France, 288-293, 2012
- [AIN40] G.Fabre, M.Jeandin, V.Guipont, F.Passilly, F.Lepoutre, J.-Y.Guedou : *Assessment of Interfacial Crack in EB-PVD Thermal Barrier Coating Combining Laser Shock Adhesion Test (LASAT) and Photoluminescence Piezospectroscopy*, **8th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials (HTCPM'8)**, 20 - 25 May 2012, Les Embiez, France, O-152, 8pp. 2012 (communication orale par V.Guipont – keynote lecture)

2011

- [AIN39] L.Berthe, M.Arrigoni, M.Boustie, J.P.Cuq, Lelandais, C.Broussillou, G.Fabre, M.Jeandin,

V.Guipont, M.Nivard, *New advances for laser adhesion test (LASAT) : From thick to thin coatings*, **30th International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics (ICALEO 2011)**, 23-27 Oct. 2011, Orlando, FL, USA, P-108 : 489-495, 2011 (oral)

[AIN38] C.Feng, V.Guipont, M.Jeandin, O.Amsellem, F.Pauchet, R.Saenger, S.Bucher, C.Iacob : *B<sub>4</sub>C-Ni Composite coatings prepared by cold spray of blended or CVD coated powders*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2011)**, Hamburg, 27-29 Sept. 2011, 6pp., 2011, Eds : DVS/ASM/IIW, Pub : DVS (*communication orale par V.Guipont*)

[AIN37] G.Fabre, V.Guipont, M.Jeandin, A.Pasquet, J-Y.Guedou, *Interfacial strength measurement of oxidized EB-PVD thermal barrier coatings by the LAser Shock Adhesion Test (LASAT)*, **International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films 2011 (ICMCTF 2011)**, 2-6 May 2011, San Diego, CA, USA, 2011 (oral)

## 2010

[AIN36] G.Fabre, V.Guipont, M.Jeandin, M.Boustie, J.P.Cuq-Lelandais, L.Berthe, J-Y.Guedou, A.Pasquet : *LASAT (Laser Shock Adhesion Test) appliqués aux BT par EB-PVD*, **Matériaux 2010**, 18-22 Oct. 2010, Nantes, France, 2010 (oral)- CD-ROM

[AIN35] G.Rolland, V.Guipont, M.Jeandin, C.Peyrega, D.Jeulin, W.Ludwig : *Microstructures of cold-sprayed coating investigated by X-Ray microtomography*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2010)**, Singapore, 3-5 May 2010, 6pp., 2010, Eds : DVS/ASM/IIW, Pub : DVS (*communication orale par V.Guipont*)

[AIN34] S.Costil, E.Irissou, Y.Darlos, J.-G.Legoux, W.Wong, S.Yue, C.Moreau, C.Coddet, V.Guipont, M.Jeandin : *The Protal® Process applied on cold spraying to improve interface adherence and coating cohesion – case of titanium and nickel based alloys*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2010)**, Singapore, 3-5 May 2010, 6pp., 2010, Eds : DVS/ASM/IIW, Pub : DVS (oral)

[AIN33] G.Rolland, V.Guipont, M.Jeandin, C.Peyrega, D.Jeulin, W.Ludwig : *Microstructures of cold-sprayed coating investigated by X-ray microtomography*, **SF2M Annual Meeting**, 22-24 June 2010, Paris, France, 2pp., 2010, Eds : E.Meillot et al., Pub : SF2M (ISBN : 978-2-917839-04-01) (*communication orale par V.Guipont*)

## 2009

[AIN32] D.K.Christoulis, S.Guetta, V.Guipont, M.H.Berger, M.Jeandin, M.Boustie, S.Costil, Y.Ichikawa, K.Ogawa, E.Irissou, J.-G.Legoux, C.Moreau : *Cold spraying combined to laser surface pre-treatment using PROTAL®*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2009)**, Las Vegas, USA, 4-7 May 2009, 1151-1156, 2009, Eds : B.R.Marple, M.M.Hyland, Y.-C.Lau, C.-J.Li, R.S.Lima, G.Montavon, Pub : Asm international (oral)

[AIN31] V.Guipont, M.Jeandin : *Mise en oeuvre et caractéristiques de dépôts par projection thermique « cold spray » : vers la maîtrise de la porosité*, **37ème Congrès du Traitement Thermique et de l'Ingénierie des Surfaces (A3TS 2009)**, Marseille, France, 24-26 Jui. 2009, 10pp., 2009, Ed : A.Viola, Pub : A3TS (*communication orale par V.Guipont*)

## 2008

[AIN30] D.K.Christoulis, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Al-12Si cold sprayed coatings with controlled porosity*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2008)**, Maastricht, The Netherlands, 2-4 Jun. 2008, 1284-1288, 2008, Ed : E.Lugscheider, Pub DVS (oral)

[AIN29] D.K.Christoulis, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Evidence of the 2-stage build-up process in cold spray from the study of influence of powder characteristics on Ti-6Al-4V coating*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2008)**, Maastricht, The Netherlands, 2-4 Jun. 2008, 848-853, 2008, Ed : E.Lugscheider, Pub : DVS (poster)

[AIN28] G.Rolland, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, L.Bara, C.Bourda : *Three-dimensional analysis of cold sprayed coatings using microtomography*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2008)**, Maastricht, The Netherlands, 2-4 Jun. 2008, 607-610, 2008, Ed : E.Lugscheider, Pub : DVS (oral)

[AIN27] K.I.Triantou, C.I.Sarafoglou, D.I.Pantelis, D.K.Christoulis, V.Guipont, M.Jeandin, A.Zaroulis, M.Vardavoulis : *A microstructural study of cold sprayed Cu coatings on 2017 Al alloy*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2008)**, Maastricht, The Netherlands, 2-4 Jun. 2008, 49-53, 2008, Ed : E.Lugscheider, Pub : DVS (oral)

[AIN26] O.Amsellem, K.Madi, F.Borit, D.Jeulin, V.Guipont, M.Jeandin, E.Boller, F.Pauchet : *Three-*



*dimensional simulation of porosity in plasma-sprayed alumina using microtomography and electrochemical impedance spectrometry for finite element modeling of properties*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2008)**, Maastricht, The Netherlands, 2-4 Jun. 2008, 996-1001, 2008, Ed : E.Lugscheider , Pub : DVS (oral)

- [AIN25] S.Guetta, M.H.Berger, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, M.Boustie, Y.Ichikawa, K.Ogawa : Influence of particle velocity on adhesion of cold sprayed splats, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2008)**, Maastricht, The Netherlands, 2-4 Jun. 2008, 738-743, 2008, Ed : E.Lugscheider , Pub : DVS (oral)

2007

- [AIN24] D.Christoulis, S.Guetta, G.Rolland, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Questions d'adhérence en projection dynamique par gaz froid «Cold Spray»*, **International Conference FINISHAIR 2007**, Issoire, France 10-11 Oct. 2007, CD-ROM, P1, 2007, Ed : M.Ruimi, Pub : Pôle Viameca (oral)

2006

- [AIN23] L.Berthe, M.Nivard, V.Guipont, M.Boustie, M.Jeandin, S.Bansard, K.A.Khor : *LASer Adhesion Test (LASAT) applied to a thermal sprayed ceramic coating : protocol for an industrial application*, **4th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP 2006)**, Kyoto, Japan, 16-19 May 2006, 2006, Ed : I.Miyamoto, Pub : JLPS Japan (oral)
- [AIN22] S.Bansard, K.A.Khor, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, M.Nivard, L.Berthe : *Investigation of the interface strength of hydroxyapatite coating by the LASAT (laser shock adhesion test) method*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2006)**, Seattle, USA, 15-18 May 2006, 6pp. (CD-ROM), 2006, Ed : B.R.Marple, M.M.Hyland, Y.-C.Lau, C.-J.Li, R.S.Lima, J.Voyer, Pub : Asm international (*communication orale par V.Guipont*)
- [AIN21] S.Bansard, K.A.Khor, V.Guipont, M.Jeandin, M.Nivard, L.Berthe : *The LASer Shock Adhesion Test (LASAT) applied to plasma sprayed hydroxyapatite coating* , **5th International Conference on Materials Processing for Properties and Performance (5th MP3)**, Singapore, 11-15 Dec. 2006, 5 : 310-312, 2006, Eds : K.A.Khor, R.V.Ramanujan, C.P.Ooi, J.H.Zhao, W.Zhou, L.G.Yu, Pub IoM East Asia (oral)
- [AIN20] S.Barradas, R.Molins, V.Guipont, M.Jeandin, Y.Ichikawa, K.Ogawa, M.Arrigoni, M.Boustie, C.Bolis, L.Berthe, M.Ducos : *Laser Shock Simulation of Particle-Substrate Interactions in Cold Spray*, **ENISE European Summer University**, St-Etienne, France, 11-15 Sept. 2006, P3, 2006, Edd : I.Smurov, P.Bertrand, Pub : ENISE France (oral)

2005

- [AIN19] Y.Ichikawa, S.Barradas, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, M.Nivard, L.Berthe, K.Ogawa, T.Shoji : *LASer Shock Adhesion Test (LASAT) of Biomedical Ceramic Coatings*, **1st Asian Thermal Spray Conference (ATSC 2005)**, Nagoya, Japan, 28-29 Nov. 2005, 83, 2005, Ed : M.Fukumoto, Pub : JTSS Japan (oral)
- [AIN18] S.Boileau, V.Guipont, M.Jeandin, M.Nivard, L.Berthe, J.Jerome, M.Boustie, H.Li, K.A.Khor : *The laser shock adhesion (LASAT) for production control of thermally-sprayed ceramic coatings*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2005)**, Basel, Switzerland, 2-4 May 2005, 6pp. (CD-ROM), 2005, Eds : E.Lugscheider , Pub : DVS (*communication orale par V.Guipont*)

2004

- [AIN17] S.Beauvais, V.Guipont, F.N'Guyen, M.Jeandin, D.Jeulin, A.Robisson, R.Saenger : *Study of the porosity in plasma-sprayed alumina through an innovative 3-dimensional simulation of the coating build-up*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2004)**, Osaka, Japan, 10-12 May 2004, 782-789, 2004, Eds : DVS/ASM/IIW, Pub : DVS (*communication orale par V.Guipont*)
- [AIN16] S.Beauvais, V.Guipont, M.Jeandin, D.Juve, D.Treheux, A.Robisson, R.Saenger : *Study of the influence of microstructure on electric properties of plasma-sprayed alumina coatings using the scanning electron microscope mirror effect (SEMME) method*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2004)**, Osaka, Japan, 10-12 May 2004, 204-211, 2004, Ed : DVS/ASM/IIW, Pub : DVS (*communication orale par V.Guipont*)

2003

- [AIN15] S.Barradas, V.Guipont, M.Jeandin, M.Arrigoni, M.Boustie, C.Bolis : *Caractérisation de l'adhérence de dépôts projetés par choc laser lasat (Laser Shock Adhesion Test)*, **1ères Rencontres Internationales**

sur la **Projection Thermique (1RIPT)**, Lille, France, 4-5 Déc. 2003, 116-123, 2003, Ed : L.Pawlowski, Pub ENSCL France (communication orale par V.Guipont)

## 2002

- [AIN14] H.Gassot, A.Caruelle, T.Junquera, J.-L.Borne, L.Grandsire, A.Thiebault, C.Verdy, C.Coddet, M.Jeandin, V.Guipont : *Mechanical stiffening of SRF niobium cavities by thermal sprayed coating*, **9th Workshop on RF Superconductivity**, Santa Fe, USA., 1-5 Nov. 1999, 2 : 472, 2002, Ed : B.Rusnak et al., Pub : LANSCE, Los Alamos, USA (oral)
- [AIN13] L.Berthe, E.Bartnicki, C.Bolis, M.Arrigoni, M.Boustie, S.Barradas, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, G.Barbezat, B.Dumont, Y.Desalos, J.P.Rozenbaum, E.Serruys : *Etude par choc laser de l'influence d'intermétalliques (Cu,Al) sur l'adhérence de cuivre projeté plasma sur de l'aluminium (LASAT : LAsEr Shock Adhesion Test)*, **25ème Colloque INSTN : "Surfaces-Interfaces-Rupture"**, Saclay, France, 25-27 Jui. 2002, 9pp., 2002, Ed : D.Mazière, Pub : INSTN France (oral)
- [AIN12] S.Barradas, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, C.Bolis, M.Boustie, L.Berthe : *Study of the role of (Cu, Al) intermetallics on adhesion of copper plasma-sprayed onto aluminium using laser shock adhesion testing (LASAT)*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2002)**, Essen, Germany, 4-6 March 2002, 592-597, 2002, Ed : E.Lugscheider, Pub : DVS (oral)
- [AIN11] V.Guipont, R.Molins, M.Jeandin, G.Barbezat : *Plasma-sprayed Ti-6Al-4V coatings in a reactive nitrogen atmosphere up to 250kPa*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2002)**, Essen, Germany, 4-6 March 2002, 247-252, 2002, Ed : E.Lugscheider, Pub : DVS (communication orale par V.Guipont)
- [AIN10] V.Guipont, R.Molins, N.De Dave, M.Jeandin, S.Coindeau, P.Aubert : *Revêtements de TA6V nitrurés in situ par projection plasma réactive*, **Conférence "Matériaux 2002"**, Tours, 21-25 Oct. 2002, AF-07-036 : 4pp., 2002, Ed : J.P.Couderc, H.Michel, Pub FFM France (poster par V.GUIPONT)
- [AIN9] X.-Q.Ma, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Vacuum plasma sprayed YSZ electrolyte for solid oxide fuel cell application*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2002)**, Essen, Germany, 4-6 March 2002, 116-121, 2002, Ed : E.Lugscheider, Pub : DVS (communication orale par V.Guipont)

## 2001

- [AIN8] J.-P.Beaulieu, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, C.Mabire : *Plasma spraying of tin on to a monocrystalline lithium fluoride window*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2001)**, Singapore, 28-30 May 2001, 79-85, 2001, Eds : C.C.Berndt, K.A.Khor, E.F.Lugscheider, Pub : Asm international (communication orale par V.Guipont)
- [AIN7] M.Español Pons, K.A.Khor, P.Cheang, V.Guipont, M.Jeandin, N.Llorca-Isern : *In vitro changes on high-pressure plasma sprayed hydroxyapatite (HA) coatings*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2001)**, Singapore, 28-30 May 2001, 105-112, 2001, Eds : C.C.Berndt, K.A.Khor, E.F.Lugscheider, Pub : Asm international (oral)
- [AIN6] S.Beauvais, V.Guipont, F.Borit, M.Jeandin, M.Español, K.A.Khor, A.Robisson, R.Saenger : *Process-microstructure-property relationships in controlled atmosphere plasma spraying (CAPS) of ceramics*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2001)**, Singapore, 28-30 May 2001, 479-486, 2001, Eds : C.C.Berndt, K.A.Khor, E.F.Lugscheider, Pub : Asm international (oral)
- [AIN5] X.-Q.Ma, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Process study of thin coating deposition by low pressure plasma spray*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2001)**, Singapore, 28-30 May 2001, 503-509, 2001, Eds : C.C.Berndt, K.A.Khor, E.F.Lugscheider, Pub : Asm international (communication orale par V.Guipont)

## 2000

- [AIN4] S.Hedacq, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *La projection plasma pour réduire le temps de fabrication des moules d'injection*, **39èmes Journées du CEM "Moules et outils 2000"**, Saint-Etienne, France, 17-18 Mai 2000, Bulletin du Cercle d'Etudes des Métaux, 17(1-) : IX1-IX10, 2000, Ed : CEM, Pub : SF2M (oral)
- [AIN3] S.Hédacq, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, F.N' Guyen, R.Gibert, B.Guilhot, C.Médard : *Plasma spraying of thick stainless steel coating of a stereolithography resin*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2000)**, Montreal, Quebec, Canada, 8-11 May 2000, 597-601, 2000, Ed : C.C.Berndt, Pub : Asm international (oral)

## 1993

- [AIN2] D.Treheux, P.Lourdin, V.Guipont, D Juvé : *Détermination expérimentale des contraintes résiduelles de liaisons métal/céramique*, **32èmes Journées du CEM "Le métal composant de base des multimatériaux"**, Ecully, France, 12-13 Mai 1993, Bulletin du Cercle d'Etudes des Métaux 16(7) : 10.1-10.9, 1993, Ed : CEM, Pub : SF2M (*communication orale par V.Guipont*)
- [AIN1] V.Guipont, S.Fayeulle, D.Treheux, A.Chateauminois : *Experimental determination of the residual stresses of metal /ceramic bonds. Application to brazed assemblies*, **9th International Symposium on Progress in Metals and New Materials, Investigation and Methods : Measurement of Residual Stresses**, Saint Etienne, France ; 17-18 Nov. 1993 : 23.1-23.8, 1993, Ed : GAMAC, Pub : SF2M (*communication orale par V.Guipont*)

---

## 5.10. Congrès internationaux et nationaux sans comptes rendus [CIN]

---

2012

- [CIN28] C.Harnisch, A.Salito, L.Corté, V.Guipont : *Caractérisation de couche de titane déposée par plasma sous vide (VPS) sur substrat en PEEK*, **XIe journée technique Cetim « Innovez dans les implants orthopédiques »**, Saint Etienne, France, 14 Juin 2012 (poster)
- [CIN27] L.Gillibert, C.Peyrega, D.Jeulin, V.Guipont, M.Jeandin : *Segmentation 3D multi-échelle de microtomographies de dépôt obtenu par procédé cold spray*, **35ème journée section française de la société internationale de stéréologie**, Paris, France, 2 Fev. 2012 (oral)

2011

- [CIN26] G.Fabre, V.Guipont, M.Jeandin, F.Passilly, T.Maffren, F.Lepoutre, A.Pasquet, J-Y.Guedou, *Non Destructive assessment by photo-stimulated luminescence of EB-PVD thermal barrier coatings*, **International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films 2011 (ICMCTF 2011)**, 2-6 May 2011, San Diego, CA, USA, 2011 (poster)

2010

- [CIN25] G.Rolland, V.Guipont, M.Jeandin, C.Peyrega, D.Jeulin, W.Ludwig : *3D morphological image analysis of X-ray microtomography from cold-sprayed coatings*, **3rd International Workshop : 3D Imaging, Analysis, Modeling and Simulation of Macroscopic Properties**, 20-21 Apr. 2010, Fontainebleau, France, 2010 (poster)
- [CIN24] V.Guipont, M.Jeandin : *Structures de matériaux issus de procédés par projection dynamique de matière à chaud ou à froid*, **RFM 2010 : Rencontres franciliennes de mécanique**, 9-10 Juin 2010, Paris, France, 2010 (*communication orale par V.Guipont*)

2009

- [CIN23] V.Guipont, M.Jeandin, D.Jeulin : *Microstructures a porosité contrôlée de dépôts epais projetés a chaud ou a froid*, **Séminaire du Département Mécanique & Matériaux de l'Ecole des Mines**, 3 Déc. 2009, Paris, France, 2009 (*communication orale par V.Guipont*)
- [CIN22] V.Guipont : *Simulations et analyses 2D-3D de la porosité de dépôts plasma d'alumine pour la caractérisation de propriétés mécaniques et physiques*, **Atelier CNRS "procédés plasma thermique : dépôt et découpe"**, 4-5 juin 2009, Limoges, France, 2009 (*communication orale par V.Guipont*)
- [CIN21] V.Guipont : *Nouvelle méthode de caractérisation du dépôt Cold Spray par choc laser (LASAT)*, **Journée technique CRITT M2T**, 17 Déc. 2009, Longwy, France, 2009 (*communication orale par V.Guipont*)

2008

- [CIN20] I.Jouanny, S.Labdi, P.Aubert, C.Buscema, O.Maciejak, M.H.Berger, V.Guipont, M.Jeandin : *Structural and mechanical properties of titanium oxide thin films for medical application*, **14th International Conference on Solid Films and Surfaces**, Dublin, UK, 29 Jun.-4 Jul. 2008 (oral)

2007

- [CIN19] V.Guipont : *Plasma spray and cold spray activities @ C2P, New developments in thermal spray technology*, **Invited Seminar at CSIRO Materials Science and Engineering Dept**, Melbourne Australia, 25 Jul. 2007 (*communication orale par V.Guipont*)
- [CIN18] D.K.Christoulis, D.I.Pantelis, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *The combined influence of the substrate roughness and temperature on the flattening of CuAl plasma sprayed droplets on AISI304L*, **21th International Conference Surface Modifications Technologies (SMT21)**, Paris, France, 24-26

Sept. 2007, 2007 (oral)

2006

- [CIN17] M.Jeandin, F.Borit, V.Guipont, S.Barradas, R.Vilar, T.Tavsanoglu, O.Addemir, S.Bansard, K.A.Khor, Y.Ichikawa, K.Ogawa, M.Nivard, L.Berthe : *LASer Shock Adhesion Testing (LASATesting) of plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coating of Ti-based substrates*, **International Thermal Spray Conference (ITSC 2006)**, Seattle, USA, 15-18 May 2006 (communication orale par V.Guipont)

2005

- [CIN16] C.I.Sarafoglou, D.I.Pantelis, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Tribological study of air plasma-sprayed Ti for biomedical applications*, **18th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT18)**, Dijon, France, 15-17 Nov. 2004, 2005 (poster)
- [CIN15] M.Delque, F.Borit, N.De Dave-Fabrègue, V.Guipont, M.Jeandin, P.Aubert, S.Coindeau : *Revêtements composites anti-usure à base titane obtenus par projection plasma réactive sous azote*, **33ème Congrès du Traitement Thermique et de l'Ingénierie des Surfaces (ATTT 2005)**, Reims, France, 15-17 Jui. 2005 (oral)
- [CIN14] Y.Ichikawa, S.Barradas, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin, K.Ogawa, T.Shoji : *Study of the Laser Shock Adhesion Tests (LASAT) of ceramics coatings*, **1st International Student Workshop (German-Japan-Korea)**, Giessen, Germany, 15-16 Jul. 2005 (oral)

2000

- [CIN13] M.Español, V.Guipont, N.Llorca-Isern, M.Jeandin, K.A.Khor : *Hydroxyapatite coatings with pressure-dependent porosity level and amorphous phase content obtained by controlled atmosphere plasma spraying*, **14th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT14)**, Paris, France, 11-13 Sept. 2000 (poster par V.Guipont)
- [CIN12] V.Guipont : *Prothèse en hydroxyapatite à propriétés améliorées*, **Colloque Eurosurfaces 2000**, Saclay, France, 3-4 Fév. 2000 (communication orale par V.Guipont)
- [CIN11] V.Guipont, M.Español Pons, M.Jeandin, K.A.Khor : *High pressure plasma spraying (HPPS) of spheroidized and spray-dried hydroxyapatite powders*, **Séminaire « biomatériaux »**, Evry, France, 14 Sept. 2000 (communication orale par V.Guipont)
- [CIN10] V.Guipont, M.Español Pons, M.Jeandin, K.A.Khor : *Dépôts biocéramiques par projection plasma en surpression de poudres d'hydroxyapatite agglomérées ou sphéroidisées*, **Journées annuelles du Groupe Français de la Céramique (GFC)**, Maubeuge, France, 4-6 Avr. 2000 (communication orale par V.Guipont)

1999

- [CIN9] V.Guipont, F.Borit, N.De Dave, M.Jeandin, K.A.Khor : *High pressure plasma spraying (HPPS) of spheroidized and spray-dried hydroxyapatite powders*, **13th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT13)**, Singapore, 10-13 Sept. 1999 (communication orale par V.Guipont)
- [CIN8] V.Guipont : *New developments in thermal spray technology*, **Invited Seminar of the Institute of Materials-East Asia**, Singapore, 5 Sept. 1999 (communication orale par V.Guipont)
- [CIN7] V.Guipont, N.De Dave, F.Borit, M.Jeandin : *Dépôts céramiques par projection plasma sous atmosphère contrôlée en surpression avec le système CAPS "Controlled Atmosphere Plasma Spraying"*, **Journées annuelles du Groupe Français de la Céramique (GFC)**, Limoges, France, 27-28 Avr. 1999 (communication orale par V.Guipont)

1998

- [CIN6] M.Jeandin, F.Borit, V.Guipont, L.Decker, D.Jeulin, M.Suzuki, S.Sodeoka : *Lattice-gas modeling (LGM) in thermal spraying*, **International ASM Conference "Materials Solutions'98"**, Rosemont, USA., 12-15 Oct.1998, 1998 (oral)

1996

- [CIN5] V.Guipont, A.Chateauminois, S.Fayeulle, D.Treheux, G.Lascar : *Assemblage céramique-métal par brasage : Analyse des contraintes résiduelles*, **Journées annuelles du Groupe Français de la Céramique (GFC)**, Lyon, France, 7-8 Fév. 1996 (communication orale par V.Guipont)
- [CIN4] V.Guipont, A.Chateauminois, S.Fayeulle, D.Treheux, G.Lascar, M.Lormand, C.Bignon, M.Laracine : *Residual stresses in ceramic-metal bonds : comparison with X-Ray analysis, strain gage*



*measurements and finite element method*, **4th European Conference on Residual Stresses (SF2M-ECRS4)**, Cluny, France, 4-6 Juin 1996 , 1996 (oral)

1995

- [CIN3] V.Guipont : *Analyses des contraintes résiduelles de pièces céramique-métal réalisées par brasage : comparaison des résultats obtenus par plusieurs méthodes*, **Congrès du Groupe Français pour l'Analyse des Contraintes par Diffraction**, Paris, France, 19 Oct.1995 (poster par V.Guipont)
- [CIN2] V.Guipont, A.Chateauminois, S.Fayeulle, D.Treheux : *Contraintes résiduelles d'origine thermique lors du brasage céramique-métal*, **Journées d'Automne de la SF2M**, Paris, France, 17-19 Oct. 1995 (poster par V.Guipont)
- [CIN1] V.Guipont, S.Fayeulle, D.Treheux, A.Chateauminois : *Assemblages céramique-métal par brasage, analyse des contraintes résiduelles d'origine thermique*, **2nd colloque Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux**, Lyon, France, 25 Jan. 1995 (poster par V.Guipont)

---

## 5.11. Publications/Communications diverses [PCD]

---

2006

- [PCD7] V.Guipont, M.Jeandin : Publication site web suivi de l'activité du club cold spray, [www.mat.ensmp.fr/ clubcoldspray](http://www.mat.ensmp.fr/clubcoldspray), depuis 2006

2001

- [PCD6] V.Guipont, M.Jeandin : « *Club du Centre de Compétence en Projection Plasma-C2P* » , **rapport d'activité** , 2001, 55 pp.

2000

- [PCD5] V.Guipont, M.Jeandin « *Club du Centre de Compétence en Projection Plasma-C2P* », **rapport d'activité** , 2000, 78 pp.
- [PCD4] V.Guipont, M.Jeandin : Publication site web du groupe C2P, , [www.mat.ensmp.fr/c2p](http://www.mat.ensmp.fr/c2p), depuis 2000

1999

- [PCD3] V.Guipont, M.Jeandin : « *Club du Centre de Compétence en Projection Plasma-C2P* », **rapport d'activité** , 1999, 80 pp.

1998

- [PCD2] V.Guipont, M.Jeandin : « *Club du Centre de Compétence en Projection Plasma-C2P* », **rapport d'activité**, 1998, 62 pp.

1997

- [PCD1] V.Guipont, N.Llorca, M.Jeandin : « *Club du Centre de Compétence en Projection Plasma-C2P* », **rapport d'activité** , 1997, 70pp.

---

## 5.12. Rapports de contrats (Hors rapports d'avancement contractuels dans le cadre des thèses ) [RC]

---

2011

- [RC31] N.Revuz, N.De Dave-Fabrègue, F.Borit : *Réalisation de revêtements céramiques d'alumine sur base aluminium par projection plasma*, **rapport d'étude ARMINES**, FUI MOVEO MEMOIRE «Mécatronique des modules de puissance intégrant le refroidissement, 2011
- [RC30] F.Borit, V.Guipont : *Rechargement d'alliage d'aluminium par projection dynamique par gaz froid « cold spray »*, **rapport d'étude ARMINES**, EADS Astrium, 2011
- [RC29] F.Borit, V.Guipont : *Métallisation de composite C/PEEK par projection dynamique par gaz froid «cold spray »*, **rapport d'étude ARMINES**, Dassault Aviation, 2011

2010

- [RC28] F.Borit, V.Guipont : *Masquage de cémentation 16NCD13 par cuivrage cold spray*, **rapport d'étude ARMINES**, Eurocopter, 2010

2009

- [RC27] C.Feng, F.Borit, V.Guipont : *Study and elaboration of B<sub>4</sub>C/Ni composite coatings by cold spray*

*involving coated powders*, **rapport d'étude ARMINES**, Schlumberger, 2009

2008

- [RC26] F.Borit, V.Guipont : *Etude de la projection dynamique par gaz froid ("COLD SPRAY") pour le masquage des pièces industrielles avant cémentation et nitruration*, **rapport d'étude ARMINES**, ADEME, 2008

2007

- [RC25] F.Borit, V.Guipont : *Etude de dépôts plasma obtenus dans le cas d'un revêtement interne et Réalisation de pièces prototypes revêtues pour organe de laminage de propulsion sous marine*, **rapport d'étude ARMINES**, DCN-Cherbourg, 2007
- [RC24] F.Borit, V.Guipont : *Thick copper coating using the CAPS system applied to a supraconducting Nb cavity*, **rapport d'étude ARMINES**, Forschungszentrum Jülich (Allemagne), 2007
- [RC23] G.Bérard, F.Borit, V.Guipont : *Développement de revêtements par projection thermique à propriétés électriques contrôlées*, **rapport d'étude ARMINES**, DASSAULT Aviation, 2007

2006

- [RC22] F.Borit, N.De Dave-Fabrègue, V.Guipont : *Dépôt de silicium sur carbure de silicium pour miroir de télescope*, **rapport d'étude ARMINES**, SAGEM, 2006
- [RC21] F.Borit, V.Guipont : *Etude d'optimisation et réalisation de dépôt de zirconium par projection plasma "CAPS" sous atmosphère inerte*, **rapport d'étude ARMINES**, MD Consultant, 2006
- [RC20] P.Delouche, F.Borit, V.Guipont : *Insulating plasma-sprayed ceramic coating for al-based engine piston*, **rapport d'étude ARMINES**, Toyota Motor Europe S.A (Japon), 2006
- [RC19] S.Barradas, N.De Dave-Fabrègue, V.Guipont, M.Jeandin : *Caractérisation de l'endommagement du système barrière thermique par mesure de l'adhérence déterminée par choc Laser (technique LASAT)*, **rapport d'étude ARMINES**, Snecma Moteurs, 2006

2004

- [RC18] J.-B.Pinault, F.Borit, V.Guipont : *Etude et réalisation de dépôts céramiques par projection plasma pour application aux miroirs des télescopes spatiaux*, **rapport d'étude ARMINES**, ALCATEL SPACE INDUSTRIE, 2004

2003

- [RC17] F.Borit, V.Guipont : *Etude et réalisation de l'ensemencement superficiel de tôle d'acier par projection plasma avant galvanisation*, **rapport d'étude ARMINES**, UMICORE SA (Belgique), 2003
- [RC16] F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Essai de réalisation d'un dépôt de titane pur sur un disque de cuivre par projection plasma CAPS*, **rapport d'étude ARMINES**, CNRS-LURE, 2003

2002

- [RC15] F.Borit, V.Guipont : *Réalisation de dépôts composites Cu-TiB<sub>2</sub> pr projection plasma sur substrat base Cu*, **rapport d'étude ARMINES**, KME-Tréfinmétaux, 2002
- [RC14] F.Borit, V.Guipont : *Etude et réalisation de revêtements plasma APS et IPS de cuivre sur niobium pour cavité supraconductrice*, **rapport d'étude ARMINES**, CNRS-IPN-IN2P3, 2002
- [RC13] X.-Q.Ma, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Improving ceramic coatings using plasma spray*, **rapport d'étude ARMINES**, ANVAR, 2002

2001

- [RC12] J.-P.Beaulieu, F.Borit, V.Guipont : *Etude de faisabilité de dépôt d'une couche d'étain sur un monocristal de fluorure de lithium*, **rapport d'étude ARMINES**, CEA-Gramat, 2001
- [RC11] J.Armet, S.Miolanne, M.Koun N.De Dave-Fabrègue, V.Guipont : *Optimisation de l'imprégnation de dépôts plasma céramiques par dépôt électrolytique de nickel.*, **rapport d'étude ARMINES**, CEA-Le ripault, 2001
- [RC10] J.-P.Fauvarque, F.Borit, N.Fabrègue, V.Guipont : *Projection plasma et post-traitement de revêtements anti-corrosion pour application marine*, **rapport d'étude ARMINES**, DCN-Cherbourg, 2001

2000

- [RC9] S.Boileau, N.De Dave-Fabrègue, V.Guipont : *Mise au point d'un protocole d'essai LASAT dans le cas de dépôts plasma industriels d'hydroxyapatite sur substrat TA6V*, **rapport d'étude ARMINES**, DEPUY France SA, 2000
- [RC8] F.Borit, V.Guipont : *Etude et réalisation de revêtements de disques d'atomisation par projection plasma*, **rapport d'étude ARMINES**, UNION MINIERE (Belgique), 2000

- [RC7] F.Borit, V.Guipont : *Etude et réalisation d'un revêtement carbure de tungstène par projection thermique pour table de pastillage*, **rapport d'étude ARMINES**, ASB, 2000
- [RC6] F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Réalisation de revêtement de lames de coupe en V par projection plasma de composite à lubrifiant solide*, **rapport d'étude ARMINES**, Isolant de l'est, 2000
- [RC5] N.De Dave-Fabrègue, F.Borit, V.Guipont, M.Jeandin : *Etude de revêtement multicouches par réseaux d'électrodes*, **rapport d'étude ARMINES**, SCHLUMBERGER, 2000
- [RC4] S.Domagala, F.Borit, N.De Dave-Fabrègue, V.Guipont : *Etude, réalisation de barrières thermiques par projection plasma APS et mise au point d'un "manufacturing process plan"*, **rapport d'étude ARMINES**, ENEA (Italie), 2000
- 1999**
- [RC3] J.-P.Beaulieu, N.De Dave-Fabrègue, V.Guipont : *Etude de l'imprégnation de dépôts plasma céramiques par dépôt électrolytique de nickel*, **rapport d'étude ARMINES**, CEA-Le ripault, 1999
- 1998**
- [RC2] J.Lefevre, F.Gaucher, N.De Dave-Fabrègue, V.Guipont : *Etude de l'imprégnation de dépôts céramiques projetés*, **rapport d'étude ARMINES**, CEA-Le ripault, 1998
- 1997**
- [RC1] N.Gimet, F.Borit, N.De Dave-Fabrègue, V.Guipont, M.Jeandin : *Etude et réalisation d'une barrière thermique sur pièce de transition par CAPS*. **rapport d'étude ARMINES**, GEC ALSTOM, 1997

## 6. Collaborations scientifiques, Actions de recherche, activités d'enseignement, activités administrative & collectives, gestion de la recherche, missions

### 6.1. Collaborations Scientifiques

#### 6.1.1. Collaborations Inter-laboratoires Internationaux

Laboratoire/Organisme	Chercheurs	Contexte RD	Travaux
School of Mechanical & Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, Singapore	Prof. K.A.Khor Dr. M. Espanol Pons Dr. S.Bansard Prof. P.Cheang	Poudres et dépôts Hydroxypatite, LASAT, Croissance/prolifération de cellules osseuses	TH4 ; RICL21, 8, 7, 6 ; AICL9 ; AIN23, 22, 21, 18, 7, 6, CIN17, 13, 11,10, 9
CLFA/Fraunhofer ILT, Aachen, Germany	Dr. W.Knapp Dr. S.Abed	Traitements laser (refusion et structuration superficielle) de dépôts projetés	TH14, 10
Helmut-Schmidt U, Institute of Material Science, Hamburg, Germany	Prof. H.Kreye Prof. T Klassen Dr F.Gartner Kerstin Ernst (Thèse)	Cold spray, adhérence par LASAT de dépôts céramométalliques multicouches, fins	Club Cold Spray (en cours)
CNRC , Institut des Matériaux Industriels (IMI), Boucherville, Canada	Dr. J.-G.Legoux Dr. C.Moreau Dr E. Irissou	Dépôts cold spray, Diagnostic de particules en vol, Pré-traitements laser, LASAT	Club Cold Spray ; RICL20 ; RNCL5 ; AICL19, 18 ; AIN34, 32
Tohoku U., Fracture and Reliability Research Institute (FRRI), Sendai, Japan	Dr Kogawa Dr. Y.Ichikawa	Interfaces de dépôts cold spray (FIB/MET), MCrAlY cold spray, HAP	Club Cold Spray ; RICL20, 17, 11 ; RNCL5 ; AICL19, 18 ; AIN32, 25, 19 ; CIN17, 14
National Technical University of Athens, Athens, Greece	Prof. D. Pantelis Dr D. Christoulis Dr.K.Triantou Dr CI Sarofolgou	Projection plasma et projection cold spray (études splats, composite base Cu, base Ti)	Club Cold Spray TH16, 8 ; RICL16, 10 ; AICL20, 17, 14, 13, 12, 10 ; AIN27 ; CIN18, 16

#### 6.1.2. Collaborations Inter-laboratoires Nationaux

Laboratoire/Organisme	Chercheurs	Contexte RD	Travaux
Ecole Centrale de Lyon, Laboratoire I.Fo.S	Prof. D.Tréheux D.Juvé	Mesure diélectriques par méthode SEMME sur dépôts céramiques	TH5 ; RICL9, AIN16
ONERA, Département Mécanique du Solide et de l'Endommagement, Châtillon	Pr. F.Lepoutre	Détection CND de fissures interfaciales de systèmes BT (plasma ou EB-PVD) par piézospectroscopie	TH13, 14, 15 ; AIN40, CIN26



U. Technologique de Troyes, Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée (LASMIS)	Prof. G.Montay	Contraintes résiduelles par la méthode du trou, BT plasma	TH14
European Synchrotron Radiation Facility(ESRF), ligne ID19, ligne ID21 Grenoble	Dr. E.Boller Dr. W.Ludwig Dr. Lukas Helfen	Imagerie par micro-tomographie X, Laminographie, dépôts plasma ou cold spray, détection de fissures	TH14, 11, 10 ; RICL28, 27, 25, 24, 19, 15 ; AICL19, 18 ; AIN41, 35, 33, 26 ; CIN25
ENSMA , PPRIME-LCD, Laboratoire de Combustion et de Détonique, Poitiers	Dr. M.Boustie	Choc laser (LASAT), modélisation physique des ondes de chocs	TH14, 13, 12, 7 ; RICL23, 21, 20, 17, 12 ; RNCL5 ; AICL21, 19, 16 ; AIN39, 36, 32, 25, 23, 20, 15, 13 ; ST18, 17 ; PDI6, 4, 1
U.Poitiers , PPRIME-LPM Laboratoire de Physique des Matériaux,	Prof. C.Coupeau	Propriétés mécaniques des couches minces et dépôts épais	En cours (TH13)
Arts & Métiers ParisTech, Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM), Paris	Dr. L.Berthe Dr. M.Schneider	Choc laser (LASAT), perçage laser de dépôts projetés	TH15, 14, 13, 7 ; RICL23, 21, 12, 11 ; RNCL5 ; AICL24 ; 21, 18, 16 ; AIN41, 39, 36, 23, 22, 21, 19, 18, 13, 12 ; CIN17
UTBM-LERMPs Sévenans	Dr. S.Costil	Laser PROTAL et dépôts cold spray, LASAT	Club Cold Spray RICL20 ; AICL19 ; AIN34
ENSIACET-CIRIMAT, équipe MEMO - Mécanique, Microstructure, Oxydation, Toulouse	Serge Selezneff (Thèse)	LASAT appliqué aux BT par SPS (spark plasma sintering)	En cours, TH13
CRITT-MDTS (Matériaux, Dépôts et Traitements e Surface), Charleville-Mézières	C.Demangel (Ing RD)	Dépôts de biomatériaux, LASAT, profilométrie	En cours
ENI Metz, Laboratoire de Mécanique : Biomécanique, Polymère, Structure (LaBPS) :	Prof P.Chevrier Dr. S.Philippon	Comportement dynamique des matériaux et structures : mesure d'abrasabilité sur banc à canon à gaz	Stage ENIM P.Guillemot
U. Pierre et Marie Curie , Laboratoire d'optique des solides (LOS) , Paris	Prof.J.-M.Frigerio	Mesures optiques sur dépôts HAP	PDI1
CEA Le Ripault, Laboratoire Matériaux Magnétiques et Optiques, Monts	Prof. F.Enguehard	Mesures optiques sur BT EB-PVD , LASAT	TH13
U. Pierre et Marie Curie, Institut des NanoSciences de Paris, équipe nanostructures et optique	Prof. M.Elias	Mesures optiques sur BT EB-PVD , LASAT	TH13

U. Paul Sabatier Toulouse, Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse (LGET)	Prof. J.P.Cambronne	Mesures diélectriques sur dépôts plasma isolants	En cours
CEA Saclay Laboratoire Léon Brillouin (LLB)	Dr Vincent KLOSEK DSM/IRAMIS/LLB/GIM Groupe Interfaces et matériaux	Mesures de contraintes résiduelles par diffraction des neutrons sur BT plasma	TH14
Institut de Physique Nucléaire, IN2P3	Dr H. Gassot Dr T. Junquera Dr. J. Lesrel	Plasma-formage de cuivre CAPS, prop. mécanique et contraintes résiduelles	RICL4 ; AICL6 , 5, 3 ; AIN14
U. Evry Val-d'Essonne	Prof. S. Labdi Prof. P. Aubert Dr. I.Jouanny	Nanoindentation, Couches minces PVD	TH11, 10, 9, 7 ; RICL18, AICL11 ; AIN10 ; CIN20, 15
Univeristé de Limoges , laboratoire SPCTS	Prof. M.Vardelle G.Bidron (thèse)	LASAT sur splats	En cours

### 6.1.3. Collaborations Inter-laboratoires-Mines ParisTech

Laboratoire/Organisme	Chercheurs	Contexte RD	Travaux
Mines ParisTech, Centre de Morphologie Mathématique (CMM)	Prof. D.Jeulin Dr Peyraga L.Gillibert	Modèles d'empilement de splats (gaz sur réseau et modèles morphologiques aléatoire), Segmentation 3D, dépôts projetés plasma ou cold spray	TH5, 2 ; RICL27, 25, 19, 15, 2, 1 ; AICL1 ; AIN35,33, 26,17 ; CIN27, 25, 6

### 6.1.4. Collaborations Inter-équipes /Centre des Matériaux

Equipe	Chercheurs	Contexte RD	Travaux
MM (Mécanique et Matériaux)	Dr. L.Corté	Biomatériaux : dépôts et interfaces biocéramique/hydrogel HAP par cold spray	ST21, 22, CIN28
CHT (Comportement Haute Température)	Dr. V.Maurel Dr. A.Koster	Mécanique des BT EB- PVD, Fissuration interfaciale, LASAT, Tomographie	En cours TH15
MM (Mécanique et Matériaux)	Dr. .T.Morgeneyer Dr. H.Proudhon	Apport de la micro- tomographie 3D pour l'étude des microstructures et fissuration de systèmes revêtus	En cours TH14, AICL24, AIN41

### 6.1.5. Collaborations Intra-équipe SIP / Centre des Matériaux

Equipe	Chercheurs	Contexte RD	Travaux
SIP	Dr Michel Jeandin	Traitements et revêtements de Surface	Ensemble des travaux

SIP	Dr. R.Molins Dr. C.Duhamel Dr. M.-H. Berger Dr. M. Sennour	Interfaces de dépôts projetés plasma cold spray/ Etudes par MET et microanalyses	TH15, 12, 11, 9 ; RICL20, 18, 17, 12 ; RNCL15 ; AICL19,18 ; AIN20, 10, CIN20
SIP	Dr C.Colin	Matériaux cermets (WC- Co)	RICL13

---

## 6.2. Actions de Recherche

---

### 6.2.1. Participation à programmes d'équipement avec appel à propositions

2011 - Appel « A.S.T.R.E. » (Action de Soutien à la Technologie et la Recherche en Essonne) : Moyens pour l'étude des procédés de fabrication à partir de poudres : « cold spray » et fusion laser selective

2010 – ANR EQUIPEX MATMECA / EICOsMoS Matériaux et Mécanique : (El)aboration (C)aractérisation, Ob(s)ervation, (Mo)délisation et (S)imulationEquipex

2008 - Appel « A.S.T.R.E. » (Action de Soutien à la Technologie et la Recherche en Essonne) : Machine de choc laser pour caractériser l'adhérence des revêtements

2005 - Appel « A.S.T.R.E. » (Action de Soutien à la Technologie et la Recherche en Essonne) : Installation de projection dynamique par gaz froid ("Cold Spray") pour le revêtement et la fabrication de pièces

### 6.2.2. Participation à l'animation en réseau

1996-2001 : club « CAPS-C2P »

2006-... : club « cold spray » : [www.mat.ensmp.fr/clubcoldspray](http://www.mat.ensmp.fr/clubcoldspray)

### 6.2.3. Participation à programmes R&D multi-partenariaux avec appel à projet

2009-2013 FUI POLE MOV'EO 'MEMOIRE' : « MEcatronique des MOdules de Puissance Intégrant le Refroidissement pour véhicule Electrique et hybride » : 12 partenaires

2009-2013 ANR MatEtPro 'ULTRA' : « Usinage par Laser des sysTèmes de Refroidissement en Aéronautique » : 5 partenaires

2008-2012 ANR Blanc 'SIPRODYN' : « Simulation des procédés dynamiques d'élaboration de matériaux : 3 partenaires

2005-2008 ANR MatEtPro 'PERLE' : « PERçage Lasaer en aéronautiquE » : 5 partenaires

2001-2004 RNMP (Réseau National Matériaux & Procédés) 'LASAT' : « LASer Adhérence Test » ou 'LASer Shock Adhesion Testing' : 3 partenaires

### 6.2.4. Montage en coordination directe de l'appel à projet

2010 – ANR BLANC 'PORODYN' (2) : « Dépôts à structure poreuse obtenus par projection dynamique par gaz froid «Cold Spray

2009 – ANR BLANC 'PORODYN' (1) : « Dépôts à structure poreuse obtenus par projection dynamique par gaz froid «Cold Spray »

2003 - CEFIPRA bilatéral France-Inde : “TiN&TiC Powder and Coatings by Reactive Plasma Processing”

2009 - MERLION France/Singapore 'LASAT4BIO' : “bioactivity of innovative biometals and bioceramics through in vitro measurement of cells adhesion by LASAT (Laser Shock Adhesion Test)”

2008 - MERLION France/Singapore : Local Approach To Investigate Interface Strength Of Bio-Ceramic Hydroxyapatite Plasma-Sprayed Coatings

2005 - EU FP6 'INTACT' : “Innovative Tool for Adhesion Control and Testing of Multifunctional Coatings”

1997 – EU FP5 'AMSPRAY' : “Applied Modelling For Quality Assessment Of Advanced Thermally-Sprayed Coating Systems And Spray-Formed Prototypes For The Aircraft Industry”

#### **6.2.5. Participation à programmes industriels directs**

31 Etudes industrielles (cf. 5.12. p32)

9 Thèses industrielles (TH15, 13, 12, 11, 10, 9, 6, 5, 3, 1)

#### **6.2.6. Tâches académiques**

##### Examens critiques pour les revues :

Surface and Coatings Technology  
Materials Science and Engineering A  
Journal of Thermal Spray Technology  
Journal of Biomedical Materials Research  
Applied Surface Science  
Journal of Materials Science and Technology  
Nanoscience and Nanotechnology Letter  
Coatings

##### Autres examens critiques :

Chapitre de livre « Thermal Sprayed Bioceramic Coatings : Nanostructured Hydroxyapatite (HA) and HA-Based Composites » au CRC Press

Actes de congrès pour les conférences internationales ASM/ITSC 2002, 2003 et 2006

Membre du jury de sélection du « Best Paper Award » pour Journal of Thermal Spray Technology dans le cadre d'ITSC2008 et ITSC2009

##### Participation à l'organisation de conférences :

Co-Chairman de conférence : Surface Modifications Technologies SMT 13, Singapour (1999), SMT 18, Dijon (2004). SMT21 Paris (2007)

Co-chairman responsable Europe du symposium « Coatings for Biomedical Applications » pour la conférence ASM/ITSC 2006

---

### 6.3. Activités d'Enseignement, Responsabilités Pédagogiques

---

Les activités d'enseignement menées pendant la carrière sont listées dans un tableau synthétique en Activités d'Enseignement (p.140). Il s'agit de divers enseignements fondamentaux et généralistes en Science de la Matière et Physique du Solide (surtout TD et TP) menés à l'Ecole Centrale de Lyon (pendant la thèse sous forme de vacations et pendant 12 mois en qualité d'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche) puis à l'Université d'Evry-Val d'Essonne sous forme de vacations en 1er et 2ème Cycles universitaires. Depuis 2000, l'investissement s'est réduit en termes de formation et d'enseignement vers l'enseignement de type Master Recherche ou Mastère Spécialisé avec une tentative de distiller une quinzaine d'heures par année aux étudiants pour les sensibiliser aux aspects « Traitements et Revêtements de Surface ». Cela peut être repris sous forme de travaux pratiques et prolongés par des visites chez les industriels pour montrer plus précisément les travaux et développements scientifiques et technologiques dans le domaine de la projection thermique. Actuellement, une réflexion est menée, notamment au sein de l'équipe SIP pour étoffer cette partie enseignement/formation sur les « Matériaux & Procédés », notamment vers les élèves ingénieurs qui se destinent à la Recherche mais également aux carrières dans l'industrie, y compris PME. Un des axes possibles pour structurer ces enseignements que l'on souhaite développer pourrait l'être autour de secteurs spécialisés précis. C'est le cas actuellement autour des biomatériaux (master BME).

---

### 6.4. Activités Administratives Collectives, Gestion de la Recherche

---

#### 6.4.1. Administratives collectives internes

- Membre du **conseil de laboratoire de l'UMR CNRS 7633** rattachée au Centre des Matériaux (nommé pour l'équipe SIP) : mandat 2008-2013 (vague 1 AERES : notée A+)
- Membre des réunions des **responsables scientifiques et techniques** du Centre des Matériaux  
Responsable du site web au niveau de l'équipe SIP

#### 6.4.2. Administratives collectives externes

- Membre organisateur de la commission mixte GFC-SF2M-CEFRACOR revêtement, depuis 2013

---

### 6.5. Séjours et Missions à l'étranger

---

#### 6.5.1. Séjour à l'étranger

Du 15 juin au 15 Septembre 1999 (3 mois)



Nan Yang Technological University  
School of Mechanical and Production Engineering  
Bourse d'échange académique "**Tan Chin Tuan**" (cf. document p. 142)

#### 6.5.2. Missions à l'étranger (en liaison avec les réseaux Scientifiques et Technologiques des Ambassades du Ministère des Affaires Etrangères et EGIDE)

- Singapour, Nan Yang Technological University par Prof. K.A.Khor (2001, 2004)
- Australie, Melbourne, CSIRO par Dr S.Gulizia and Dr . M. Jahedi (2007)

## Quelques abréviations et acronymes

### Codes références

RICL	Revue d'impact international avec comité de lecture
CO	Contribution à des ouvrages
RNCL	Revue d'impact national avec comité de lecture
Br	Brevets
CI	Conférences invitées (plénières/thématiques) dans des congrès internationaux
AICL	Actes de congrès internationaux avec comité de lecture
ANCL	Actes de congrès nationaux avec comité de lecture
AIN	Actes de congrès internationaux sans comité de lecture
CIN	Congrès internationaux et nationaux sans comptes rendus
PCD	Publications/Communications diverses
RC	Rapports de contrats (Hors rapports contractuels de thèses)
JTST	Journal of Thermal Spray Technology

### Outils d'analyse et méthodes

LASAT	Laser Shock Adhesion Test
SANS	Small-Angle Neutron Scattering
USAXS	Ultra Small-Angle X-ray Scattering
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility (grenoble)
XMT	X-ray Micro-Tomography
VISAR	Velocimetry Interferometer for Any Reflector
SHYLAC	Simulation Hydrodynamique Lagrangienne des Chocs, Code de calcul CNRS
DRX	Diffraction des rayons X
MEB BSE	MEB en électron rétrodiffusés (Back Scattering Electrons)
MET	Microscopie Electronique en Transmission
VER	Volume Elementaire Représentatif
KUBC	Kinetic Uniform Boundary Condition
FIB	Focused Ion Beam
SEMM	Scanning Electron Mirror Method
ICM	Induced Current Measurement
YAMS	logiciel automatique de remaillage adaptatif de surfaces, INRIA
GHS3D	Logiciel de maillage en élément volumiques tétraédriques, INRIA
RADIOSS	Logiciel éléments finis pour analyses de structures, <a href="http://www.altairhyperworks.com">www.altairhyperworks.com</a>
ABAQUS	Logiciel éléments finis pour analyses de structures, <a href="http://www.abaqus.com">www.abaqus.com</a>
CND	Contrôle Non Destructif

### Procédés & Equipements associés

CAPS	Controlled Atmosphere Plasma Spraying
APS	Atmospheric ou Air Plasma Spraying
HPPS	High Pressure Plasma Spraying
LPPS	Low Pressure Plasma Spraying
IPS	Inert Plasma Spraying
HVOF	High velocity Oxy-Fuel Flame spraying

HPRPS	High Pressure Reactive Plasma Spraying
RPS	Reactive Plasma Spraying
PVD	Physical Vapour Deposition
SPS	Suspension Plasma Spraying
SPPS	Solution Precursor Plasma Spraying
PS.PVD	Plasma Spray-Physical Vapour Deposition (procédé Sulzer Metco)
EB-PVD	Electron Beam- Physical Vapour Deposition
SHS	Self-propagating High-Temperature Synthesis
CVD	Chemical Vapour Deposition

#### **Matériaux**

HAP	Hydroxyapatite
TA6V	Alliage base titane : Ti-6Al-4V
SDHA	Spray Dried Hydroxyapatite
SHA	Spheroidized Hydroxyapatite
TTCP	phosphate tétracalcique
TCP	phosphates tricalciques, existents en phases $\alpha$ et $\beta$
OHA	oxy-HAP
ACP	HAP amorphe
PEEK	Polyether ether ketone



# Partie B : Microstructures et interfaces céramique/métal obtenues par dépôt physique : vers une conception architecturée des systèmes revêtus multi-matériaux

## 1. Introduction à la thématique

### *Microstructures et interfaces des dépôts céramiques projetés plasma : une classe particulière de matériaux formés à partir de poudre*

Parmi les problèmes soumis aux chercheurs ou ingénieurs dans le domaine des « Matériaux et Procédés », il est souvent exprimé le besoin d'assembler deux matériaux pour former un composant bicouche ou un *système de revêtement substrat/dépôt*. Parfois, l'enjeu technologique consiste à joindre directement deux matériaux très différents. C'est le cas de la *liaison céramique/métal* qui est traitée majoritairement dans la thématique développée et qui illustre bien l'exemple d'une jonction hétérogène visant à modifier la propriété du matériau de base et parfois donner une fonction nouvelle à la couche externe ; par exemple : mécanique, électrique, thermique, tribologique ou biologique. On s'intéresse particulièrement aux *dépôts épais de céramique* de quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres. Les dépôts épais sont définis par comparaison avec les couches minces qui balayent des épaisseurs allant du nanomètre à quelques micromètres.

Il existe deux voies principales pour déposer une couche épaisse à base de céramique sur un métal. La première voie, qui fut abordée en début de carrière au travers des travaux de thèse [CO1], consiste en des assemblages céramique/métal qui sont opérés à chaud par brasage ou thermo-compression des composants massifs. La seconde voie, qui constitue la voie principale étudiée dans la thématique exposée, concerne l'élaboration de *revêtements à base céramique ou céramique/métal* sous forme de dépôts physiques en voie sèche<sup>1</sup>. D'un point de vue général, on s'intéresse aux revêtements issus d'un apport incrémental de matière à l'état solide, liquide ou vapeur. Majoritairement dans la thématique, ces revêtements sont déposés à l'état liquide par

projection plasma à partir de poudres de diamètres compris entre 15µm et 90µm par empilement successif de gouttelettes étalées (lamelles). Mais quel que soit le mode de transformation et procédé associé, on obtient des *microstructures hétérogènes et poreuses* qui sont finalement peu étudiées en Science et Génie des Matériaux. Ce sont des structures très complexes : anisotropes, lamellaires, micro-fissurées et bien souvent multiphasées. Ces microstructures recèlent nombre de caractéristiques originales fondées sur l'empilement aléatoire de la matière projetée (Cf. Figure 1, cas d'un dépôt plasma d'alumine)

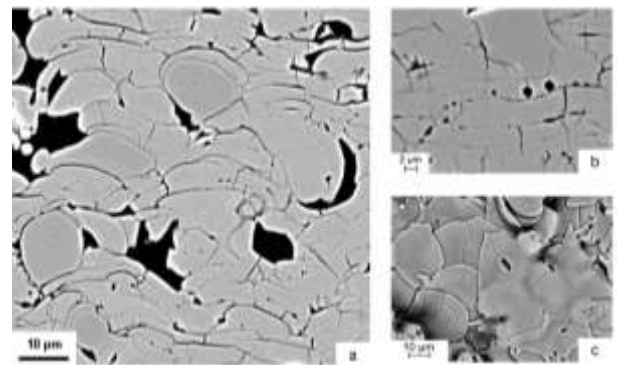


Figure 1 : Vues MEB (électrons rétrodiffusés) des pores et fissures d'un dépôt d'alumine : En coupe : échelles micro et méso (a), échelles micro et sub-micro (b) ; En vue dessus : faïençage microscopique (c)

Un point majeur de l'approche scientifique nécessaire pour développer des systèmes revêtus repose donc sur la capacité d'élaborer simultanément une liaison d'interface résistante (adhérente) et une microstructure de composition et porosité adaptées pour les propriétés visées. Ce sont donc ces deux aspects : *microstructures et interfaces des dépôts céramiques projetés plasma*, qui sont étudiés dans la thématique. Cela passe par la mise-en-œuvre et l'analyse des microstructures issues de la matière projetée en fonction des propriétés du dépôt et en relation avec la nature « composite » du matériau déposé. Conjointement, on s'appuie sur un concept de « design d'interface » pour développer l'étude de la tenue mécanique de liaison céramique/métal en

<sup>1</sup> Il existe également des dépôts épais en voie humide obtenus par étalement de barbotine (« slurry coating ») ou par électrodéposition (non traités actuellement dans la thématique)

fonction de caractéristiques morphologiques, physico-chimiques de l'interface en considérant parfois sa nature composite.

Ces démarches de recherche sont fondées sur la capacité de modifier expérimentalement les caractéristiques des microstructures et interfaces produites. Cela est mis en place grâce à l'emploi d'une enceinte de projection plasma « multi-procédés » sous atmosphère contrôlée CAPS (Controlled Atmosphere Plasma Spraying) apte au transfert de technologie vers l'industrie. Ce dispositif polyvalent de projection plasma permet de projeter des poudres de façon inerte ou réactive et ce, sous vide, à la pression atmosphérique ou en surpression jusque 350kPa avec de l'air, de l'argon ou de l'azote de remplissage. Des modifications peuvent également venir de prétraitements au niveau de l'interface et de post-traitements appliqués aux dépôts. En parallèle, pour constituer un retour rapide d'une mesure de résistance interfaciale dès la phase de développement de la microstructure et de l'interface du dépôt, il est développé un essai d'adhérence par choc laser sur plaque revêtue. Il s'agit de l'essai d'adhérence sans contact *LASAT (Laser Shock Adhesion Test)*<sup>2</sup>, appliqué essentiellement aux dépôts à base de céramiques dans le cadre de la thématique.

### ***Le contrôle de l'atmosphère lors de la mise-en-œuvre de dépôts céramiques par voie physique : un atout supplémentaire pour la maîtrise des systèmes revêtus***

Les dépôts physiques comme les dépôts plasma sont caractérisés par un apport incrémental de matière, issue d'un flux de particules fondues dans le jet plasma puis accélérées dans l'atmosphère gazeuse de l'environnement de projection. Malgré des temps de séjour courts (~ms), les particules de poudres portées à l'état liquide peuvent réagir avec les espèces présentes dans le plasma. Surtout elles réagissent avec les espèces du gaz d'atmosphère pendant leur parcours et avant solidification sur le substrat. Ces espèces réactives sous forme gazeuse sont entraînées dans le jet plasma et majoritaires au voisinage du substrat. Elles peuvent également réagir avec la matière solidifiée après étalement si les températures atteintes sont élevées et les temps d'exposition assez longs entre deux

passages de torche plasma. Ces deux modalités d'interactions réactives sont complexes et très courtes (quelques ms pour les phénomènes en vol). Elles peuvent dans l'absolu se combiner pendant la formation du dépôt jusqu'au refroidissement complet de celui-ci. On mesure ici, l'intérêt de contrôler à la fois l'atmosphère et la température d'environnement de formation du dépôt. C'est ce qu'offre l'équipement CAPS qui permet de travailler avec une atmosphère de gaz environnant contrôlée (nature, pression), refroidie et recyclée de 20 à 300kPa (20 mbar à 3000 mbar).

#### **Pour les dépôts céramiques :**

Dans la plupart des cas, ce sont des céramiques de type oxyde qui sont déposées par projection plasma sous air (mode APS : Air Plasma Spraying), on considère la projection plasma comme non réactive car la nature du matériau de départ est préservée dans le dépôt final. Seules des transformations de phases allotropiques, liées au refroidissement rapide, peuvent avoir lieu dans la plupart des cas. Il s'agit par exemple de : l'alumine, la zircone yttrée, l'oxyde de chrome, l'oxyde de titane qui sont relativement stables thermodynamiquement à chaud [RICL8]. Dès les premiers travaux en chambre CAPS (Allemagne, Japon, Italie), on a montré qu'une variation contrôlée de pression et d'atmosphère de projection permet de modifier les caractéristiques du plasma et incidemment les températures et vitesses des particules projetées sous argon ou sous azote [1-3]. A partir des travaux menés avec l'enceinte CAPS de MINES ParisTech (cf. Figure 2, on s'attache à évaluer comment ces modifications peuvent affecter les caractéristiques microstructurales du dépôt, notamment sa porosité qui est une donnée clé des dépôts de céramiques. D'ailleurs, c'est au travers de l'étude de la variation de la porosité des dépôts céramiques (alumine, hydroxyapatite) et des propriétés associées ainsi qu'avec l'étude de lamelles isolées (splats) d'alumine obtenues en surpression jusque 250kPa que sont établis les grands traits de **l'influence de la pression d'atmosphère de projection CAPS** en mode HPPS (High Pressure Plasma Spraying) sous air et sous argon [TH4, TH5].

<sup>2</sup> LASAT était l'acronyme du nom du projet RNMP lancé en 2001 avec le LCD à l'ENSMA de Poitiers et le LALP devenu PIMM à Arts&Metiers ParisTech.

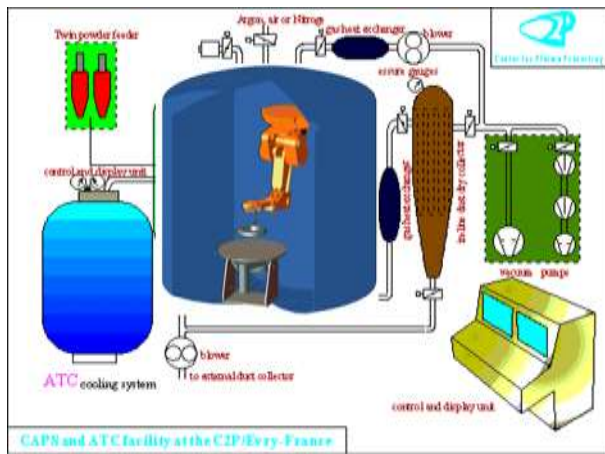


Figure 2 : Schéma synoptique CAPS à MINES ParisTech

Si une céramique, portée à l'état liquide, peut se décomposer sous air et engendrer une modification des phases dans le dépôt, la notion faussement intuitive de projection non réactive associée à la projection de céramique n'est pas valable puisque la nature du matériau céramique déposé est différente de celle du matériau de départ. Dans le cas de céramiques trop sensibles à la décomposition par oxydation (cas des borures, des carbures...) alors la projection plasma sous air APS est *de facto* réactive et rend le procédé plasma souvent inapplicable ou très limité pour ces matériaux. Il existe cependant des travaux sur les projections de poudres céramiques sensibles à l'oxydation par exemple, telles que  $B_4C$  [4] ou  $TiN$  [5] en mode APS. C'est le cas aussi de l'hydroxyapatite (HAP) pour applications biomédicales pour lequel la décomposition thermique de ce composé phosphaté et hydroxydé est inévitable en cours de dépôt plasma. Cependant, la décomposition à chaud de l'HAP doit être maîtrisée pour assurer à la fois la cohésion du dépôt et sa bioactivité en « mélangeant » judicieusement les phases fondues/solidifiées avec celle du matériau de départ (généralement HAP pure) qui doit être peu affectée thermiquement. On souhaite généralement préserver l'HAP majoritairement au sein du dépôt. On produit ainsi une biocéramique multiphasée que l'on peut également qualifier de « composite » au regard de la disparité des propriétés chimiques et mécaniques des phases produites. A travers la sélection d'une atmosphère de projection (nature et pression des gaz environnants), pour une poudre donnée, on démontre dans la thématique que l'on peut varier les conditions de la décomposition thermique et choisir le composite multiphasé à base d'HAP dans une plage de composition en relation avec

les solubilités plus ou moins élevées en milieu physiologique SBF « simulated body fluid » de chacune des phases [TH4, RICL6]. Par ce biais, on peut envisager dans le futur une voie de fabrication des dépôts projetés sous forme de gradients de composition de phases en fonction de la pression CAPS variable en cours de dépôt. L'atmosphère environnante à travers le contrôle de sa pression devient alors un paramètre d'action direct de premier ordre sur la microstructure du dépôt formé.

Les travaux actuels en 2010 (AIST Japon ; CSM Italie) utilisent toujours les capacités du CAPS pour l'étude de dépôts de céramiques instables à l'air [6, 7]. Avec des conditions de faible dépression (50kPa, argon), on favorise un chauffage du substrat par le plasma (jusqu'à provoquer une densification/recristallisation *in situ*). En légère surpression (120kPa, argon) on vise plutôt à limiter drastiquement la décomposition à l'air par l'emploi d'un gaz neutre comme l'argon juste au dessus de la pression atmosphérique. Ces démarches opératoires sur CAPS permettent de conserver des paramètres de projection identiques à ceux utilisés en APS (100kPa, air). Néanmoins, dans les travaux rapportés ici, dont certains initiés au travers du « programme de liaison du club C2P » entre 1997 et 1999 [PCD1, PCD2, PCD3], on montre comment il est possible d'établir des paramètres plasma CAPS spécifiques à la projection en surpression que l'on peut facilement utiliser jusque 250kPa d'argon ou d'azote avec une torche plasma de technologie conventionnelle (torche F4- Sulzer-Metco)

#### Pour les dépôts composites métal-céramique :

La projection plasma d'un métal sous air en mode APS doit être considérée comme une **projection plasma réactive**. En effet, la réaction du métal avec l'oxygène de l'air peut facilement conduire à la précipitation d'oxydes à partir de la réaction de diffusion liquide-gaz avec le métal fondu et dans une moindre mesure par la réaction solide-gaz sur le métal chaud solidifié. Ce phénomène est fortement intensifié en projection plasma par l'entraînement convectif des oxydes liquides formés en surface de la particule en fusion. Ces oxydes cristallisés sous forme de nodules dans le dépôt sont synthétisés dans le métal en vol et sont distribués *in fine* dans tout le volume du dépôt solidifié. La projection réactive d'un métal avec synthèse *in situ* conduit alors à une structure

lamellaire *composite métal/céramique* en raison de la présence de ces précipités céramiques dispersés dans une matrice de métal. La plupart du temps, on essaye industriellement d'éviter (autant que faire se peut) la présence d'oxydes en projetant en chambre à basse pression sous argon (mode LPPS : Low Pressure Plasma Spraying), à la pression atmosphérique sous argon (mode IPS : Inert Plasma Spraying) ou en milieu ouvert sous air par flamme rapide (HVOF : High Velocity Oxy-Fuel) ou encore très récemment par projection dynamique par gaz froid ou « cold spray »<sup>3</sup>.

Cependant, il est possible d'exploiter avec bénéfice ces structures composites métal/céramique si l'on est capable de les maîtriser au travers d'une meilleure connaissance de la réactivité *in situ*. C'est le cas d'un exemple industriel de dépôts plasma de base fer sous air pour applications tribologiques pour lequel la présence d'oxydes de fer obtenus *in situ* améliore les caractéristiques d'usure et de frottement de revêtements internes de blocs de moteurs d'automobiles [8]. La réactivité *in situ* sur de la poudre prélevée en vol est très peu étudiée de façon exhaustive dans la bibliographie [9, 10]. Il existe plus de travaux mentionnant l'étude des dépôts par projection plasma réactive, surtout pour TiN et ses composés TixNy synthétisés *in situ* à partir de poudres de Ti pur ou de TA6V [11, 12] sous une atmosphère d'azote (en chambre CAPS ou avec un dispositif d'embout tubulaire pour créer un bouclier gazeux réactif en sortie de torche). Dans ces travaux, l'azote est souvent employé dans le mélange plasmagène. Le CAPS de MINES ParisTech a permis d'explorer la projection réactive en surpression d'azote (mode plasma HPRPS : High-Pressure Reactive Plasma Spraying) jusque 250kPa dans le cas du TA6V pour l'étude de propriétés tribologiques [TH9, AIN11]. Comme dans la démarche expérimentale des travaux menés sur l'hydroxyapatite, on essaye expérimentalement d'isoler l'influence de la pression d'atmosphère seule (plasma Ar/He) sur la quantité de TiN produite pour différentes poudres TA6V de départ. L'étude des caractéristiques microstructurales du dépôt composite base Ti/TiN avec la mise en évidence des précipités de TiN (nano précipités ou précipités dendritiques) permet d'établir les

paramètres clés pour comprendre les modalités de synthèse de tels dépôts HPRPS en atmosphère d'azote. Ces modalités sont très différentes de celles d'un métal sous air qui favorise des oxydes nodulaires ou lenticulaires.

Actuellement en comparaison avec les procédés de projection conventionnels à la flamme rapide ou au plasma, y compris en mode plasma IPS tels que pour le cuivre [RICL4], le procédé « cold spray » procède sans fusion ni oxydation de la particule à condition qu'elle soit ductile. Comme avec l'équipement disponible au laboratoire C2P (K3000, CGT GmbH<sup>4</sup>, Cf. Figure 3), un gaz neutre porté en pression (max. 3,0MPa) et maintenu à chaud (max 600°C) est accéléré par l'emploi d'une buse De Laval. La poudre est injectée axialement et propulsée dans le jet gazeux neutre (N<sub>2</sub> et/ou He) supersonique. Les vitesses de particules à l'impact peuvent être telles (300-1200m/s) que le matériau reste « froid » (en deçà de la température de fusion) et donc interagit très peu de temps avec l'atmosphère (durée de vol ~0,1ms). En première analyse, la poudre se déforme plastiquement à l'impact dans le cas des métaux projetés par cold spray. Des phénomènes complexes aux interfaces, à la fois métallurgiques à très courte échelle et mécaniques à très grande vitesse de déformation restent encore peu expliqués. Les rendements matière sont également généralement élevés (jusqu'à 80%) de par l'injection axiale alors qu'en plasma avec l'injection radiale il est plus difficile d'atteindre des rendements élevés (souvent limités à 50% mais pouvant atteindre 75% dans certains cas optimisés). C'est actuellement le meilleur procédé industriel non réactif en milieu ouvert pour préserver certains métaux de l'oxydation sans avoir recours à une chambre sous atmosphère contrôlée (fabrication de cible PVD par ex.). C'est un atout considérable pour la réalisation de composite céramique/métal par co-projection lorsque l'on veut conserver la nature chimique du métal dans le dépôt composite formé ainsi que la nature de la céramique sensible à la décomposition à chaud, par exemple B<sub>4</sub>C/Ni [RICL26]. L'équipement Cold Spray du C2P peut-être opéré dans le CAPS. L'influence de conditions de vide autour du jet supersonique sur la vitesse des particules est à l'étude dans le cadre du Programme de Liaison du Club Cold Spray (mat.ensmp.fr/clubcoldspray) animé par le C2P.

<sup>3</sup> L'emploi du terme « cold spray » est couramment admis dorénavant. L'emploi de la terminologie réduite « projection à froid » peut également avoir cours.

<sup>4</sup> L'activité de la compagnie allemande CGT a été rachetée par Sulzer-Metco, un des plus grands fabricants d'équipements industriels de projection.





Figure 3 : Dispositif de projection Cold Spray K3000 CGT sur équipement CAPS Sulzer Metco à MINES ParisTech

#### Vis-à-vis du substrat métallique :

La réactivité potentielle *in situ* liée à la nature de l'atmosphère dans laquelle on pratique le procédé plasma ne concerne pas uniquement le matériau à déposer mais également le substrat quand il est métallique. En effet, l'existence d'une couche d'oxyde en surface du substrat influence la nature du contact et l'adhésion lamelle-substrat. De fait, on limite la présence de cette couche oxydée et d'autres pollutions par des espèces adsorbées lorsque l'on prépare un état propre et rugueux par prétraitement de sablage du substrat juste avant la projection. Avec le sablage, il s'agit de favoriser le fameux « ancrage mécanique » qui opère par le retrait à la solidification et au refroidissement de chaque particule sur les aspérités prononcées du substrat. Ceci est valable uniquement pour les premières gouttelettes étalées tandis que les suivantes seront constitutives du dépôt et non plus de l'interface substrat/dépôt. Si le sablage met le métal à nu en limitant la présence de la couche d'oxyde, on opère souvent de façon un peu contradictoire un préchauffage sous air par le plasma sans poudre pour atteindre quelques centaines de degrés Celsius sur le substrat juste avant projection. Ceci permet, si la température de préchauffage est supérieure à la température dite de transition, d'éliminer les adsorbats et condensats présents à la surface du substrat. On montre le bénéfice de ce préchauffage sur substrat poli par l'étalement régulier des particules qu'il procure au-delà d'une température de préchauffage dite de « transition »

dont l'existence est valable pour les métaux ou les céramiques projetés sur un métal [13, 14]. L'aspect réactionnel associé à la présence d'une couche d'oxydation formée *in situ* sur le substrat est peu traité car les méthodes d'investigations sur les dépôts ou lamelles isolées (splats) sont très délicates expérimentalement et la couche oxydée qui se forme instantanément peut être très fine (~10nm) suivant le métal considéré. Mais si l'on considère de façon univoque la présence d'une couche d'oxyde préparée de manière contrôlée par préchauffage ou au four, cette couche peut participer de façon prépondérante à la tenue mécanique de dépôts projetés sur substrats lisses. Pour cela il doit y avoir création d'un accord cristallographique épitaxial entre les différentes strates de l'interface qui devient un édifice que l'on peut considérer comme « architecturé » à l'échelle nanométrique [15]. Dans la thématique, la présence et l'évolution de la couche d'oxyde a été traitée au travers de l'étude de l'adhérence par LASAT de la liaison HAP/TA6V [RICL21] et des systèmes de barrières thermiques base Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [TH13, TH14, TH15]. Il convient donc d'appréhender cette couche oxydée (nature, épaisseur, rugosité) et de pouvoir mesurer ses effets néfastes ou bénéfiques sur la liaison. C'est un des aspects visant à concevoir une interface d'un dépôt en intégrant la réactivité liée à l'atmosphère d'environnement et plus généralement les données et transformations physico-chimiques en surface du substrat avant et pendant la construction du dépôt. Ces modifications de surface que l'on veut intégrer dans une approche plus globale de conception ou « design » d'interface impliquent l'étude de prétraitements adaptés (sablage, oxydation contrôlée, ablation/chauffage laser...). L'étude des aspects physico-chimiques à l'interface et prétraitements associés concerne en premier le cas de liaisons céramique/métal dans la thématique mais s'applique aussi au cas de liaisons métal/métal Al/Cu ou Al/Al par ex. [RICL20, 16, TH7].

#### ***Une microstructure composite pour aborder les propriétés des dépôts céramiques : de la matière projetée à la matière architecturée***

L'approche composite déclinée dans ces travaux vise à envisager un matériau déposé comme une matrice issue des particules solidifiées dans laquelle on vient distribuer une seconde phase.

Avec un apport incrémental des particules étalées, on constate que la distribution d'une seconde phase s'appuie obligatoirement sur un motif donné par l'empilement de lamelles. De cet empilement aléatoire, naît une structure que l'on peut qualifier d'architecturée sur laquelle on souhaite se baser afin d'analyser les propriétés des dépôts et modéliser les microstructures.

Dans les cas de dépôts multiphasés obtenus par une projection réactive (dispersion de précipités ou décomposition de phases) ou non réactive (co-projection de deux poudres par ex.), cette représentation sous forme d'une microstructure composite est évidente. Cependant les échelles à considérer pour les phases distribuées dans la « matrice » peuvent varier considérablement d'un exemple à l'autre (nano/micro essentiellement). On s'attachera donc à relier les propriétés du dépôt : par exemple : mécaniques [TH10], tribologiques [TH9], biologiques [TH4], électriques [TH5, TH10] thermiques,... avec la distribution de ces phases ou « renforts ». Cela passe bien entendu par la maîtrise des procédés de projection thermique plasma et cold spray, éventuellement de co-projection afin de faire varier de manière significative la distribution de ces phases dans le dépôt brut de fabrication. L'emploi de post-traitements comme par exemple un traitement thermique [TH4], ou traitement de refusion par laser [TH10],... peut également aider à modifier la nature composite du dépôt.

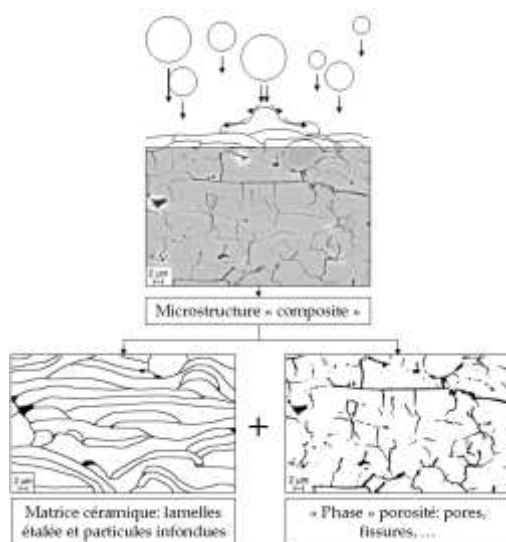


Figure 4 : Approche « composite » de la matière projetée céramique, [RICL14]

Si on applique cette représentation composite au cas le plus simple de dépôts céramiques monophasés, alors on peut choisir de considérer la porosité (pores et fissures) comme la seconde

phase. On réalise donc un composite céramique/porosité (la porosité est majoritairement remplie d'air mais également de gaz occlus dans la porosité fermée), Figure 4. Comme la porosité affecte directement les propriétés de la couche céramique : la permittivité diélectrique [TH5], les propriétés mécaniques (module de Young, comportement en déformation, contraintes résiduelles,...) [TH10]), la percolation [TH10, RICL14], il paraît judicieux de la considérer comme une phase à part entière.

Cela constitue un axe majeur des travaux consacrés aux dépôts plasma de céramiques pour l'étude des propriétés des dépôts en fonction de leur porosité et de leur architecture. Cette architecture très spécifique conduit à des caractéristiques mécaniques d'élasticité non-linéaires très intéressantes et récemment mises en valeur par des travaux réalisés à l'université américaine de Stony Brook [16]. On retrouve ce type de comportement avec hystérèse dans certains matériaux issus du monde du vivant comme l'os ou la nacre. Cela constitue donc une source d'innovation pour le développement de nouveaux matériaux architecturés « bio-inspirés » fondés sur un réseau de fissures comme motif de la structure délimitant des « cellules » de matière. D'ailleurs, si dans le cadre d'un post-traitement par exemple, on infiltre la porosité ouverte d'un dépôt céramique par un autre matériau (une résine, un métal), alors on réalise plus facilement l'intérêt de décrire préalablement la microstructure et le comportement du composite céramique/porosité. Cela, en vue de concevoir par exemple un composite céramique/résine ou céramique/métal par imprégnation dont les propriétés mécaniques seront modifiées [ST5].

### ***Du 2D au 3D : étendre au volume la notion d'architecture associée à la matière projetée***

Avec l'usage très répandu de l'acquisition d'images numériques en microscopies optique ou électronique doublé d'un accès ouvert aux logiciels d'analyse d'image, l'analyse quantitative du taux de porosité totale ou d'une autre phase est très facilement accessible à partir d'une représentation 2D de la microstructure suffisamment contrastée. Concernant la porosité des dépôts céramiques, qui est l'objet de beaucoup de travaux basés sur l'utilisation de l'analyse d'image en relation avec l'approche composite développée dans la thématique, il y a

un très bon accord entre les valeurs obtenues par analyse d'image MEB avec celles données par une mesure physique comme la méthode d'immersion par poussée d'Archimède [TH5]. L'analyse d'image 2D est donc devenue un outil incontournable pour quantifier les caractéristiques microstructurales des dépôts projetés céramiques [17]. De surcroît, grâce au traitement mathématique de l'image avec l'emploi de filtres spécifiques, il est possible d'accéder à des données supplémentaires sur la *morphologie* des phases en général et sur la morphologie de la porosité en particulier (taille, forme, orientation). Ces données sur la morphologie 2D de la porosité des dépôts céramiques sont d'un intérêt majeur. En effet, on peut alors classer la morphologie des microstructures selon la prépondérance d'un type de défaut par rapport aux autres (fissures inter- ou intra- lamellaires et pores globulaires). Cela permet d'opérer une analyse poussée en retour sur les paramètres plasma CAPS [TH5]. On a pu également étudier l'influence de cette morphologie 2D de la porosité par rapport aux propriétés diélectrique et mécanique mesurées ou calculées [RICL9, RICL15]. Des calculs pour la prédiction de propriétés macroscopiques en fonction de la morphologie de la porosité s'appuient alors sur des simulations numériques par éléments finis avec un maillage construit sur la microstructure réelle (méthode OOF : Object-Oriented Finite-element) [18-20, TH10, TH11]. On montre aisément que les propriétés d'isolation électriques ou de déformations mécaniques sont modifiées si la porosité est imprégnée par un solide ou un liquide. Cela pose le problème de la connectivité des défauts qui ne peut être abordée par une approche morphologique 2D même si il est possible de remonter à une représentation 3D par stéréologie [24] ou à partir de coupes sériées [25]. On fait état d'une connectivité 3D globale au travers de mesures électriques en cellule électrochimique en milieu aqueux (spectrométrie d'impédance électrochimique) [TH5]. Cela permet d'étudier des propriétés effectives intégrant la notion de percolation avec le milieu extérieur. On peut espérer modifier cette percolation dès la fabrication en opérant une co-projection avec du verre par exemple, ou par post-traitement de colmatation, ou encore par traitement laser en surface [TH10]. Ceci est très important pour l'amélioration des dépôts employés comme barrière de protection dans un milieu liquide ou humide. La perméation au gaz n'est pas abordée

dans la thématique mais relève de la même approche liée à l'importance de la connectivité des pores. Cependant, il est très difficile de relier la réponse électrique en milieu immergé à la morphologie des pores même si cette relation existe [21-23]. On peut accéder aux tailles des pores ouverts connectés avec la porosimétrie par intrusion de mercure mais avec une limite en taille existe pour les pores très fins (de l'ordre de 200 nm) et un possible endommagement lors de l'infiltration du métal liquide à haute pression. Seules les techniques de diffusion neutronique aux petits angles (SANS : Small-Angle Neutron Scattering) et photoniques aux très petits angles (USAXS : Ultra Small-Angle X-ray Scattering) [26] permettent une analyse fine non destructive. Celles-ci sont opérées sur des grands instruments (500m de diamètre) et permettent d'accéder à toute la porosité (ouverte et fermée), d'analyser taille et distribution de taille et ce, également pour des pores nanométriques (< 100nm).

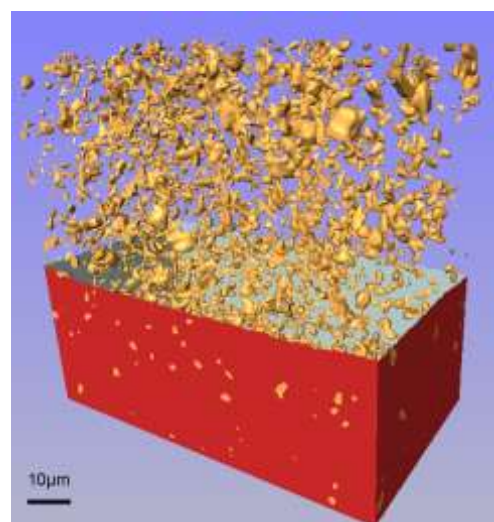


Figure 5 : Image 3D par tomographie de la porosité d'un dépôt d'alumine (ESRF ID19) d'après [RICL 25] et illustration couverture JTST 2012

Les techniques d'imagerie par micro-tomographie X (XMT : X-Ray Micro-Tomography) en contrastes d'absorption ou de phase sur grands instruments sont moins employées [26, TH10, TH11, TH14] mais restent les seules techniques permettant un retour direct par imagerie sur la morphologie des phases ou des pores dans un dépôt projeté. Les résolutions maximales associées sont environ de 0,5μm dans les meilleurs cas (0,28μm/pixel sur la ligne ID19 de l'ESRF, cf. Figure 5). Il y a donc une limite pour la détection des pores et fissures de petites tailles. Cependant, il existe un réel enjeu pour l'utilisation de la micro-tomographie X [26] pour la connaissance de l'architecture 3D des



dépôts poreux et plus généralement des dépôts projetés car c'est une technique totalement *non destructive*. Celle-ci permet d'inspecter des volumes représentatifs de matière englobant de nombreuses lamelles. Par ailleurs, cela permet d'envisager le contrôle non destructif des fissures en volume et à l'interface notamment pour les barrières thermiques [27, TH14].

Dans les travaux engagés, la démarche exploratoire vise donc à étendre la connaissance 2D de la morphologie vers une représentation en 3D de ces microstructures composites issues de matière projetée que ce soit par imagerie ou à partir de modèles numériques d'empilement aléatoire de lamelles ou « splats » [RICL25, RICL19, RICL14]. Ces démarches se heurtent parfois aux limites actuelles des équipements d'observation et de calculs mais permettent de poser des jalons importants pour atteindre cet objectif. Actuellement, avec l'évolution récente des procédés plasma en milieu ouvert (SPS « Suspension Plasma Spraying », SPPS « Solution Precursor Plasma Spraying », ou en enceinte sous atmosphère contrôlée (PS-PVD « Plasma Spray - Physical Vapour Deposition »), de nouvelles structures de dépôts céramiques poreuses et finement structurées (sub-micromètres, nanomètre) sont étudiées dans les laboratoires et de nouveaux équipements industriels sont développés [28, 29]. L'exemple très récent de la projection « cold spray » de céramique  $\text{TiO}_2$  avec la constitution d'une couche épaisse sur substrat métallique ou céramique [30] semble démontrer la possibilité d'une projection de céramique en conditions purement dynamiques sans transformations allotropiques avec des poudres nanostructurées agglomérées à l'échelle micrométrique. Dans tous ces cas, la nature poreuse issue de l'empilement de matière à l'état vapeur, liquide ou solide du dépôt céramique est préservée même si l'exemple de couches denses (non percolantes en réalité) existe notamment pour le développement des électrodes de pile-à-combustible. Ainsi, aux structures lamellaires poreuses « conventionnelles » étudiées ici s'ajoutent déjà de nouvelles structures agglomérées poreuses ou colonnaires poreuses par projection thermique. Ces dernières viennent actuellement en concurrence des dépôts par EB-PVD : Electron Beam Physical Vapour Deposition, notamment pour les applications de barrières thermiques dans l'aéronautique à l'étude dans la thématique. Dans le futur, il paraît judicieux

d'envisager l'utilisation de cette approche composite à ces nouvelles structures, si possible en combinant cela avec une étude 3D des microstructures et des interfaces.

### *Le contrôle de l'adhérence de revêtements de céramique poreux : le besoin d'une méthode rapide et sans contact comme l'essai LASAT*

La ténacité d'interface associée à la propagation d'une fissure ou la contrainte maximale mesurée à la rupture d'une zone d'interface dépend du type d'essai et du chemin suivi par la fissure (rupture cohésive et/ou adhésive). Il y a donc une réelle difficulté pour appréhender de manière intrinsèque la résistance interfaciale d'un revêtement céramique/métal. C'est d'autant plus difficile que les modèles d'adhésion à partir des énergies de surface concernent des interfaces continues alors que les interfaces de dépôts céramiques sont rugueuses et discontinues. L'état mécanique de l'interface dépend également des contraintes résiduelles dans le substrat et dans le dépôt et du gradient à l'interface qui en découle. Cependant, il est mesuré des niveaux d'adhérence par diverses méthodes qui montrent que la liaison céramique/métal est faible (5-50MPa en traction). Dans ce contexte, il y a un enjeu réel pour améliorer une résistance interfaciale dès l'élaboration ou d'en limiter la dégradation en conditions de vieillissement. Il est difficile d'apprécier des évolutions d'adhérence car la mise-en-œuvre des essais est souvent lourde. Dans certains cas, on arrive même à discuter de la validité de l'essai car on se heurte à des problèmes de reproductibilité. L'essai LASAT développé pour le *contrôle de la résistance interfaciale* des revêtements céramique/métal doit permettre de rendre ce contrôle plus facile, plus rapide, plus reproductible et le plus robuste possible pour un usage industriel (cf. Figure 6).

Dans l'essai LASAT, la détermination de l'adhérence se fait en mode de rupture dynamique d'une interface par choc laser. La sollicitation induite par une onde de choc laser provoque des vitesses de déformation extrêmement élevées (de l'ordre de  $10^6$ - $10^7$  s<sup>-1</sup>). Ceci place résolument l'essai LASAT très loin des essais conventionnels de mesures d'adhérence des dépôts projetés qui sont réalisés à faible vitesse de déformation [31]. Cela concerne donc un domaine mécanique pour lequel les données de comportement sous choc sont encore peu connues

et conduisent nécessairement à des contraintes à rupture nettement plus élevées au regard du mode de chargement et des niveaux de pression appliqués [32]. Cependant, lorsque l'on compare l'essai LASAT avec d'autres essais (cas de dépôts de cuivre par plasma), la tenue mécanique comparée d'interfaces est bien restituée [33].



Figure 6 : Machine LASAT<sup>5</sup> à MINES ParisTech

Depuis les premiers essais d'écaillage par choc laser réalisés à l'ENSM de Poitiers sur les dépôts projetés WC-Co [34], l'emploi de cette technique a continué de démontrer son fort potentiel pour la mesure de l'adhérence de dépôts projetés à travers le développement de l'essai LASAT [TH7]. Avec des outils de diagnostic de la décohésion interfaciale comme l'interférométrie VISAR, il est possible de détecter une énergie seuil représentant un seuil d'adhérence ou « seuil LASAT ». C'est le fondement de l'essai LASAT-1D. A partir d'étalonnage préalable sur feuillard, il est possible de relier par un calcul monodimensionnel des ondes de choc propagées, la traction générée à l'interface d'un dépôt est proportionnelle à la densité de puissance laser incidente en  $\text{GW/cm}^2$  (Code SHYLAC développé par PIMM et LCD). L'interaction laser-matière est localisée du côté du côté substrat sur quelques  $\text{mm}^2$ . On peut donc considérer l'essai LASAT comme un essai d'adhérence localisé. Son avantage certain est qu'il peut se mener en plusieurs points sur une même plaque offrant ainsi la possibilité d'une statistique de mesure sur un même échantillon. On peut même opérer un suivi de l'adhérence lors de vieillissements interrompus sur un même échantillon ou mieux effectuer ce suivi avec des mesures LASAT *in situ* [RICL21]. L'objet ciblé des travaux exposés est l'application spécifique de

l'essai LASAT aux dépôts céramiques poreux en relation avec les caractéristiques de l'interface et celles du dépôt épais par projection plasma (structure lamellaire) et par dépôt physique PVD (structure colonnaire). Le développement de l'essai LASAT sur des dépôts céramiques industriels (hydroxyapatite, zircone yttrée) a conduit à la découverte originale du phénomène de « tache blanche » qui apparaît dans le dépôt céramique (à l'opposé du choc laser) lorsque que l'on est au dessus du seuil LASAT [RICL21]. Cette lecture directe au travers du dépôt (à l'œil) de la signature d'une interface fissurée a permis de développer une version nouvelle à fort potentiel pour l'essai LASAT intégrant une approche bidimensionnelle pour la propagation des ondes de chocs [32, TH13, BR3]. On introduit ainsi le LASAT-2D dont l'intérêt majeur est fondé sur le dimensionnement de la fissure planaire circulaire provoquée à l'interface. Dès lors l'essai est basé sur l'évolution du diamètre de la fissure (ou diamètre de la tache blanche) en fonction de l'énergie laser appliquée et non plus sur l'apparition de cette fissure pour une condition laser donnée. Ces cas industriels deviennent en réalité des cas d'étude fondamentale à très fort potentiel pour mener à bien une démonstration exhaustive et une exploitation poussée du LASAT-2D. C'est une base solide pour asseoir la relation visant à étalonner exactement la rupture dynamique interfaciale provoquée par LASAT avec le calcul de l'endommagement interfacial par propagation des ondes de chocs dans un bicouche ou un tricouche. Les travaux actuels montrent que dans certains cas d'épaisseur de pièces réelles, on peut opérer l'essai LASAT-2D en pratiquant le choc laser du côté de la céramique. Cette option nouvelle ouvre la possibilité d'inventer un essai d'adhérence non destructif [BR4]. Cette démarche va de pair avec l'étude des interfaces fissurées, en relation avec l'architecture de l'interface (rugosité, couches intermédiaires) si possible en mode non destructif (Tomographie X, [AICL24] ou piezospectroscopie [AIN40]). Conjointement à cela, on souhaite évaluer tous les phénomènes locaux d'endommagement ou de relaxation des contraintes associés à la création d'une fissure interfaciale qui est alors de taille connue et obtenue *in situ* sans contact par LASAT. Ce peut être en étudiant les retombées dans le dépôt lui-même (cloquage/fissuration) ou dans la couche d'oxyde intermédiaire si elle existe (barrière thermique EB-PVD, [TH13]).

<sup>5</sup> LASAT, logo et marque déposés par ARMINES



## 2. Position de la thématique dans l'équipe SIP : Surfaces-Interfaces-Procédés

L'équipe Surfaces-Interfaces-Procédés (SIP) est constituée actuellement de 8 chercheurs permanents ; 4 techniciens et de 20 thésards. Il convient donc de positionner la thématique au sein de l'équipe et d'envisager les synergies possibles et potentielles à mieux partager en son sein. Les actions de recherche au sein de SIP reposent pour beaucoup sur la mise au point de méthodes d'élaboration de matériaux et l'étude des microstructures et propriétés associées. Un des traits, qui positionne tout à fait la thématique exposée dans celle de l'équipe repose sur la transformation de la matière qui peut aller jusque la fabrication de pièces en général à partir de poudres. Cela se traduit par l'accès à divers procédés, moyens de mise-en-forme ou de traitements industriels installés au laboratoire : projection plasma, projection cold spray, frittage au four, frittage ou fusion sélective par faisceau laser, coulage en bande, co-laminage, brasage et thermo-compression (également des travaux dans le domaine des couches par PVD ou EB-PVD sur des équipements basés chez les industriels). Il s'agit la plupart du temps de procédés chauds avec passage par l'état liquide ou vapeur. Par ailleurs, on s'attache souvent dans l'équipe Surfaces-Interfaces-Procédés comme dans la thématique à la réalisation de systèmes fonctionnels (revêtements, assemblages, composants, cellules) voire de pièces réelles de forme complexe (fabrication directe laser, formage par projection). Ces réalisations se fondent sur des notions de surfaces et d'interfaces qu'il convient naturellement d'étudier pour les maîtriser. Ce peut être à l'échelle du grain ou d'une particule lorsque l'on traite de l'élaboration de multi-matériaux en mélange déposés ou frittés (par ex : cermets pour le secteur pétrolier, matériaux à gradient pour le forage) ou sous forme de multicouches par exemple (barrière thermique aéronautique, cellule de pile à combustible pour l'énergie, composants pour la voiture électrique). Il y a donc une approche commune dans l'équipe relative aux aspects physico-chimiques et métallurgiques des transformations et interactions de la matière que ce soit à l'équilibre ou hors d'équilibre. Les aspects hors d'équilibre associés à des temps courts sont symptomatiques des procédés de projection plasma, cold spray mais on les retrouve également pour les procédés laser. Ces aspects doivent être traités à l'échelle

macroscopique (échelle de la pièce) mais surtout microscopique (échelle du volume de matière fondue). Cela concerne notamment la porosité, soit comme un défaut à éliminer pour assurer « une santé matière » ou par contre à promouvoir et maîtriser pour obtenir des propriétés d'usage en relation avec la présence ou non de pores (conduction/isolation, percolation/étanchéité). Mais de plus en plus, on doit pouvoir apprécier les transformations de la matière à l'échelle nanométrique (interfaces cold spray par ex.). Ceci implique l'apport important, disponible dans l'équipe, autour des techniques d'observation et d'analyses combinées aux microscopes électroniques à balayage et en transmission. On retrouvera alors dans l'équipe comme dans la thématique présentée, une grande variété de matériaux étudiés : métaux purs & alliages (Al, Cu, Ag, Ti, Ni, Co, Fe...) ainsi que céramiques & composés ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_4C$ ,  $TiB_2$ , WC,  $C_{diamant}$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ , ZnO, CrN, TiN ..) essentiellement. On retrouve cette richesse partagée également au travers des caractéristiques ou des propriétés étudiées dans la thématique et dans l'équipe : électrique, thermique, diélectrique, tribologique et mécanique. En revanche, la mesure d'adhérence par choc laser a été introduite récemment dans l'équipe par la thématique dédiée aux revêtements épais que l'on expose ici. Cette caractéristique mécanique de la résistance d'interface peut aussi intéresser l'équipe pour l'étude de l'adhérence des couches minces (couches d'oxydation ou couches PVD par ex.). De fait, cela étoffe aussi la compétence de l'équipe dans le domaine de l'emploi des lasers pulsés et de la connaissance de l'interaction laser-matière en régime ns. Cela engendre l'introduction dans l'équipe de nouvelles notions pratiques et théoriques autour de la mécanique des matériaux lorsqu'ils sont soumis aux ondes de chocs à la fois d'un point de vue expérimental mais également par le biais de la modélisation de la propagation, du comportement et de l'endommagement sous chargement dynamique. On peut y voir une certaine analogie du point de vue de la modélisation avec les phénomènes d'impact de particules à haute vitesse en projection plasma mais surtout en cold spray (application des lois de déformation de Johnson-Cook par exemple pour les matériaux ductiles).



### 3. Mise-en-œuvre des structures composites par projection thermique avec atmosphère contrôlée

#### 3.1. Introduction

Cette partie s'attache à décrire quelques aspects variés et originaux de la mise-en-œuvre des structures composites par projection thermique. A partir des caractéristiques technologiques offertes par l'équipement CAPS, on introduit un domaine particulier d'utilisation en « surpression » pour les céramiques projetées par plasma, c'est à dire au dessus de la pression atmosphérique en atmosphère neutre ou réactive. Dans ces conditions il est également possible d'analyser la formation de la lamelle et son effet sur le dépôt, ce qui a été fait dans le cas de l'alumine. Il s'agit incidemment de montrer comment l'emploi du CAPS ouvre certaines voies pour la maîtrise des microstructures composites de dépôts (nature des phases et porosité). Cela permet d'introduire et de comparer d'autres voies pour la production de composites (co-projection plasma ou cold spray par ex.), toujours en relation avec la réactivité du procédé. Enfin, certains post-traitements visant à modifier la nature du composite seront également exposés.

#### 3.2. La projection plasma en surpression HPPS et HPRPS : comment opérer ?

##### 3.2.1. L'équipement CAPS MINES ParisTech

L'équipement CAPS (Sulzer Metco) est une installation multi-procédés de projection thermique par plasma. Il s'agit d'une enceinte de grand volume (18m<sup>3</sup>) sous atmosphère contrôlée et refroidie dans laquelle fonctionne une torche plasma robotisée (F4 ou F100). Cette enceinte peut

fonctionner en système fermé de 2kPa à 390kPa grâce à un dispositif de recirculation des gaz chauds et chargés de particules, dispositif actionné par une turbine afin de filtrer les particules non déposées. L'atmosphère pendant la projection est également refroidie en continu. Les modes de projection applicables en CAPS sont définis dans le Tableau 1. Au système CAPS est adjoint un module de refroidissement des pièces par cryogénie argon liquide (matériel fourni par le CEA) et également un module d'arc-semi transféré (chauffage/décapage du substrat).

##### 3.2.2. Mise-au-point de conditions opératoires

[Travaux du Club C2P : PCD1, PCD2, PCD3]

Si les modes APS (pression atmosphérique sous air), LPPS (sous vide) et IPS (atmosphère argon) sont des modes de projection industriels reconnus et avec des débouchés applicatifs, le mode de projection en surpression HPPS est resté au stade du laboratoire depuis les années 2000 détrôné industriellement par l'EB-PVD pour les applications barrières thermiques aéronautiques. Cependant, la capacité de travailler de la pression atmosphérique jusqu'à plus de 300kPa de gaz neutre ou réactif est d'un intérêt certain pour des applications spéciales qui seraient à développer (matériaux sensibles à l'oxygène notamment). Les savoirs-faires opératoires associés à la mise en œuvre du mode HPPS développés au cours de ces travaux sur la porosité des céramiques ont permis de montrer l'applicabilité du procédé HPPS, ses avantages et ses limites dans des conditions transférables industriellement pour la réalisation de dépôts en mode neutre ou réactifs. Dans ce qui suit, on résume quelques éléments concrets par rapport à la mise en œuvre de ce mode spécial de

Modes plasma	Dénomination	Pression d'environnement	Nature d'atmosphère
APS	Air Plasma Spraying	~100kPa(ouvert)	Air
IPS	Inert Plasma Spraying	100kPa	Argon
LPPS (ou VPS)	Low-Pressure Plasma Spraying (Vaccum Plasma Spraying)	20-50kPa	Argon
HPPS	High-Pressure Plasma Spraying	100-300kPa	Argon (Air)
RPS	Reactive plasma Spraying	100	Azote
HPRPS	High-Pressure Reactive Plasma Spraying	100-300kPa	Azote

Tableau 1 : Modes de projection plasma CAPS



projection qu'est le mode HPPS.

### 3.2.2.1. Choix de gaz plasmagènes et fonctionnement d'un plasma en mode HPPS

Un des points importants de la projection en surpression HPPS est le choix de mélanges de gaz plasmagènes (nature et débit en L/min) avec une torche conventionnelle de type F4 Sulzer-Metco. Nous avons étudié l'argon en mélange avec l'hydrogène puis avec l'hélium en mélange binaire avec l'argon ou ternaire argon-hydrogène-hélium. D'un point de vue thermodynamique, on envisage une augmentation de la masse volumique, de la viscosité et de la conductivité thermique d'un plasma soumis à une pression supérieure à la pression normale (Coll. CEA, Club C2P, code ALEX). D'un point de vue expérimental, on constate qu'une augmentation de la pression d'enceinte (nous avons tenté des expériences jusque 380kPa) confine le plasma vers l'électrode et diminue drastiquement sa taille. Dans le cas d'un mélange de gaz plasmagènes pour la projection de céramiques (typiquement 600A, Ar-H<sub>2</sub> : 38-9L/min), une augmentation de la pression de 50kPa (soit 150kPa de pression de chambre CAPS) conduit à la détérioration complète de l'anode Ø 6mm sous l'effet d'un pied d'arc trop constricté et d'un plasma trop intense pour la capacité de refroidissement l'électrode en tungstène de type F4. Il faut donc définir de nouvelles plages de paramètres en mode HPPS. D'abord le taux d'hydrogène admissible (déterminé par visualisation des importantes émissions de particules de tungstène de l'électrode) est estimé pour des mélanges Ar-H<sub>2</sub> faisant appel à des débits totaux allant de 50L/min à 90L/min (Figure 7).

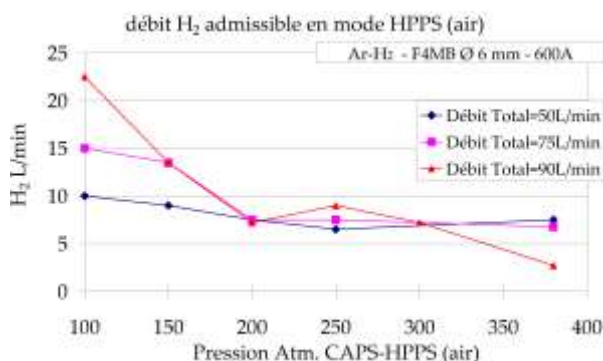


Figure 7 : Estimation qualitative du taux d'H<sub>2</sub> opérationnel admissible en mode HPPS, [PCD2]

On voit que l'hydrogène admissible est limité déjà fortement dès 150kPa et cette limite admissible (en L/min dans la Figure 7) ne dépend pas ou peu

du débit total des gaz plasmagènes. En revanche, en fonctionnement on peut mesurer la puissance utile développée dans le plasma (tenant compte de la puissance électrique et des pertes dans l'eau de refroidissement de la torche) pour différents mélanges plasmagènes Ar-H<sub>2</sub> et niveaux de pression d'air dans le CAPS. On constate (Figure 8) que des débits totaux de gaz plasmagènes plus élevés favorisent des puissances utiles plus élevées (jusque 22kW) et sensiblement proches de celles obtenues en APS malgré la limitation en hydrogène admissible croissante avec la pression CAPS (cf. Figure 7).

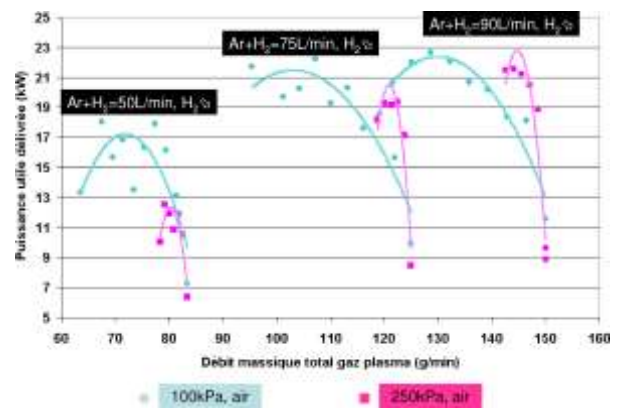


Figure 8 : Puissances utiles du plasma Ar-H<sub>2</sub> (torche F4-MB) à 100kPa et 250kPa pour 3 gammes de mélange et taux de H<sub>2</sub> variable, [PCD2]

Nous avons transformé ce constat lié au bilan des puissances utiles en préconisations pour le choix des débits totaux de gaz plasma toujours supérieurs à 75L/min et avons étudié la compensation de l'hydrogène par l'ajout d'hélium en mélanges binaires ou ternaires. Simultanément, pour éviter des dommages causés par la condensation d'acide nitrique dans le CAPS en fonctionnement HPPS sous air, nous avons également préconisé l'emploi systématique d'argon pour le remplissage du CAPS pour les mélanges plasmagènes contenant de l'hydrogène. Il s'agit d'éliminer la réaction de synthèse acide avec l'azote et l'oxygène de l'air à haute pression en présence d'hydrogène dissocié dans le plasma. Dans la Figure 9, on résume l'approche semi-empirique faite sur la base de la puissance utile mesurée dans un plasma à 250kPa d'argon dans le CAPS. On examine le fonctionnement de la torche pour différents mélanges ternaires Ar/H<sub>2</sub>/He en faisant varier simultanément le taux d'hydrogène tel que Ar+H<sub>2</sub>=75L/min et croître la quantité d'hélium ajoutée. Ainsi dans la Figure 9, on montre bien que l'ajout d'hélium dans le mélange accroît très légèrement le débit massique du



plasma mais très significativement la puissance utile délivrée dans le plasma. On voit que si on se réfère à un plasma Ar/H<sub>2</sub> en APS dont la puissance utile est de l'ordre de 20kW, on doit plutôt préconiser des mélanges ternaires avec des taux élevés d'hélium (~30% vol.) qui permettent de surcroît de limiter une présence élevée d'hydrogène (qui conduit facilement à la dégradation de l'électrode en HPPS).

Cette approche expérimentale ne fait pas état des enthalpies, températures, conductivités thermiques, viscosités associées au choix des mélanges ternaires. Ces données et d'autres concernant la chimie et les phénomènes de transfert dans un plasma en surpression sont maintenant beaucoup plus accessibles par des calculs thermodynamiques de plasmas<sup>6</sup>. Au moment des travaux, l'effet de la surpression à partir de paramètres viables technologiquement pour l'équipement CAPS est plutôt étudié à travers de l'examen des dépôts produits.

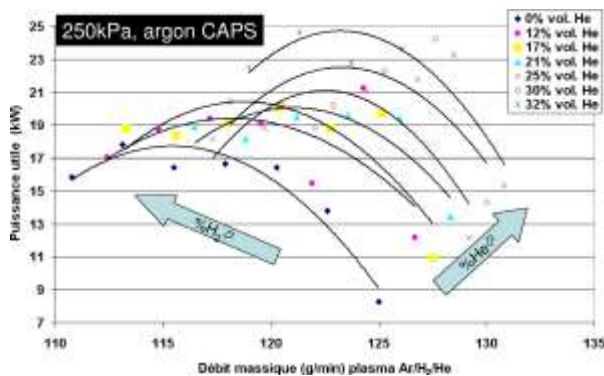


Figure 9 : Puissances utiles en fonction de la composition du mélange ternaire Ar-H<sub>2</sub>-He à 250kPa d'argon (torche F4-MB / anode Ø 6mm / I=600 A), [PCD2]

Cette « carte des puissances utiles » à 250kPa est utilisée pour justifier l'emploi des plasmas ternaires lors des études du CAPS menées au C2P.

### 3.2.2.2. Choix des conditions d'injection de poudres en mode HPPS

Un aspect opératoire fondamental relatif à la réalisation de dépôts en surpression, comme de dépôts à la pression atmosphérique, concerne l'injection de poudre. Pour contourner la difficulté liée au manque d'un outil de diagnostic du jet de poudre dans le CAPS (difficulté à opérer une instrumentation en enceinte close) nous avons opté pour des mesures de déflexions du jet de

poudre par des mesures sur cordons déposés avec un angle recherché de 3,5° par rapport à l'axe de projection comme cela est recommandé en APS. Cet angle traduit la pénétration avérée de la poudre dans le jet. Notons qu'en HPPS, l'emploi d'un injecteur fin de poudre (Ø<sub>inj</sub>=1,1mm) est requis la plupart du temps afin d'augmenter la vitesse d'injection des particules. Un exemple est donné pour illustrer l'effet du gaz porteur sur l'injection de la poudre (Figure 10). Il existe seulement 2 comptes rendus de travaux [2,3] faisant état de mesures de vitesses et températures de poudres en mode HPPS. Si les températures sont facilement élevées les auteurs mesurent une baisse notable des vitesses des particules qui peuvent descendre en dessous de 100m/s.

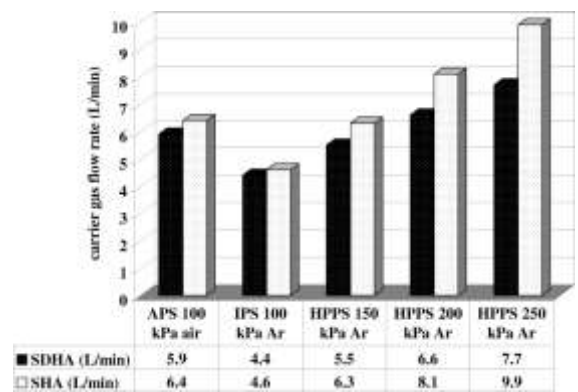


Figure 10 : Gaz porteur optimisé (Ø<sub>inj</sub>=1mm) : poudres d'hydroxyapatite SDHA (spray drying) et SHA (sphéroidisée) par CAPS, [RICL6]

## 3.3. La projection plasma en surpression HPPS et HPRPS : influence de la surpression sur la nature composite des dépôts.

### 3.3.1. Substrats et états de surface préalables

La plupart des études menées concernent des dépôts sur substrats métalliques (Base Ti, Fe, Al, Cu typiquement) plus ou moins sensibles à l'oxydation avant et pendant le dépôt. On recherche dans la plupart des cas à projeter sur une surface propre (nettoyage par alcool et bain à ultra-sons) et rendue préalablement rugueuse par un prétraitement de sablage des substrats. Ce traitement est conventionnel et peut conduire à des rugosités contrôlées par l'emploi de différents abrasifs par exemple. Dans la thématique, qui traite prioritairement de la projection sous atmosphère contrôlée, il faut toujours tenir compte du rôle de l'atmosphère sur le substrat à

<sup>6</sup> [www.jets.poudres.free.fr](http://www.jets.poudres.free.fr) : logiciel jets&.poudres par B.Pateyron, Université de Limoges, SPCTS - UMR 6638 CNRS.

toutes les étapes du dépôt. L'emploi du CAPS permet de considérer des conditions inertes qui limiteront par exemple l'oxydation du substrat pendant les premières étapes du dépôt. Cette option n'a pas été beaucoup étudiée mais n'est jamais à écarter comme une option importante pour la maîtrise des conditions d'interfaces. On pourrait également promouvoir une fonction originale du CAPS utilisant un générateur de courant annexe d'arc semi-transféré réalisé sous vide pour le décapage et la désoxydation superficielle du substrat. Ces aspects de prétraitement rejoignent les aspects visant à améliorer la tenue des interfaces et sont donc très importants dans le cadre de la thématique. Certains de ces aspects y sont abordés au travers de l'étude de l'adhérence en fonction des caractéristiques des interfaces et surfaces de substrats préparés, cf. §5.2).

### 3.3.2. Démarche exploratoire en relation avec le mode HPPS ou HPRPS

Sur la base de la pré-étude relative aux conditions plasma applicables en HPPS on a donc constaté une impossibilité technologique de reproduire strictement des conditions plasma APS en mode HPPS pour des dépôts de céramiques (mélange plasma riche en  $H_2$  généralement). Malgré ce handicap, trois cas d'étude nous ont permis d'étudier un effet direct de la surpression. Pour le 1er cas, nous avons eu la chance d'étudier une biocéramique dont la projection plasma est délicate car elle vise à chauffer suffisamment la matière tout en préservant une proportion la plus élevée possible de matériau de départ dans sa phase initiale (non fondue). Il s'agit de l'hydroxyapatite (HAP) employée dans le domaine biomédical pour revêtir des prothèses métalliques non cimentées (hanche, genou, épaule, dent, etc.). Ainsi, dans le cas particulier de l'HAP projetée plasma, l'emploi en APS d'un mélange de gaz plasmagène de faible puissance ; sans hydrogène, composé d'un mélange Ar-He, peut être recommandé (collaborations et échanges avec le laboratoire du Prof. K.A. Khor à NTU Singapour). Le fait que l'hydrogène puisse être évité en APS est un atout pour sélectionner des paramètres identiques en APS et HPPS pour quatre niveaux de surpression de l'enceinte CAPS et pour deux poudres de différentes morphologies. Nous avons pu ainsi statuer sur l'effet de la pression d'atmosphère (la distance de projection restant également fixée) sur les

modalités de chauffage et de transfert thermique plasma-poudre à travers l'examen des caractéristiques des dépôts HPPS d'HAP.

Dans le deuxième cas, qui concerne la projection réactive de TA6V sous azote en surpression (mode HPRPS) jusque 250kPa, nous avons adopté une démarche exploratoire identique à celle décrite ci-dessus. On choisit un plasma Ar-He pour les différentes surpressions afin d'évaluer l'effet seuil de la pression d'azote sur la nitruration *in situ* du TA6V (refroidissement du substrat et injection de poudre par un gaz neutre). Deux poudres de TA6V de granulométries différentes ont été étudiées. A ces conditions plasma Ar-He, l'examen d'une condition plasma supplémentaire avec ajout d'azote dans le plasma (mélange ternaire Ar-He- $N_2$ ) en APS est ajouté. Il s'agit de pouvoir différencier le rôle de l'azote plasmagène et l'impact sur la réactivité *in situ* en condition de projection sous air (aussi présence d'azote dans l'air) par rapport à une projection en surpression d'azote avec un plasma exempt d'azote. Dans le même esprit, comme un plasma neutre Ar-He est applicable en surpression d'air (pas de synthèse d'acide nitrique), cela permet de comparer deux conditions HPRPS sous air ou sous azote. Dans cette approche de la projection réactive on fonde essentiellement les hypothèses d'étude sur l'effet de la nature de l'environnement gazeux et de sa pression sur les modalités d'interactions de la particule et l'espèce réactive. Celle-ci peut être entraînée et dissociée dans le plasma ou présente à l'état moléculaire sur l'ensemble de la trajectoire de la particule.

Par contre, dans le cas de l'alumine pure projetée par plasma (projection non réactive) qui est le troisième exemple étudié en HPPS, nous avons comparé diverses poudres, différentes distances de projection, et différents plasma binaires Ar- $H_2$  et ternaires Ar- $H_2$ -He en respectant les préconisations de la pré-étude. Le choix de différentes conditions plasma HPPS sous argon pour l'alumine a été fait en sériant plusieurs puissances utiles délivrées dans le plasma. Cette fois, une seule condition de surpression HPPS (250kPa, argon) a été appliquée pour être comparée avec une condition APS « conventionnelle » (100kPa, air) ; la même pour toutes les poudres étudiées. Deux conditions, HPPS et APS, ont été retenues pour l'étude de particules isolées d'alumine.

### 3.3.3. Dépôts multiphasés de céramique par CAPS : cas de l'hydroxyapatite

[TH4, RICL6, RICL8, AIN6, AIN7]

#### 3.3.3.1. Nature des phases et porosité d'HAP projeté en HPPS

Deux poudres de HAP ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) obtenue par « spray drying » (SDHA) ou sphéroidisée à la flamme (SHA) sont préparées en laboratoire (Coll. Prof. K.A. Khor, NTU, Singapour) et sont projetées avec le CAPS selon les paramètres décrits dans le Tableau 2. Seul le débit de gaz porteur est modifié en fonction de la pression (cf. Figure 10) avec une coulabilité accrue pour la poudre SHA comparée à celle SDHA.

Substrate	Grit blasted Ti-6Al-4V		
HA powder	SDHA	SDHA	SDHA SHA
CAPS mode	APS	IPS	HPPS
Pressure (kPa)	100	100	150 200 250
Atmosphere	Air	Argon	Argon
Plasma gas	Ar: $9.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ He: $3.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$		
Plasma gun	F4-MB		
Arc current	600 A		
Nozzle diameter	6 mm		
Injector diameter	1.1 mm		
Carrier gas	See Fig. 2		
Spraying distance	100 mm (SDHA)	120 mm (SHA)	
Powder feed rate	$8 \text{ g min}^{-1}$		
Torch speed	$1250 \text{ mm s}^{-1}$		
Pre-heating	120–150 °C		
Cooling substrate	Yes		

Tableau 2 : Conditions de projection HAP par CAPS : APS, IPS et HPPS, [RICL6]

Les études concernant l'hydroxyapatite projetée par plasma sont très nombreuses. C'est un dépôt appliqué industriellement. D'un point de vue matériau, il s'agit surtout de contrôler la nature des différentes phases produites dans le dépôt à base d'HAP. Elles sont issues de la décomposition thermique de l'hydroxyapatite stœchiométrique vers des composés à solubilités croissantes en milieu physiologique. La solubilité de ces phases dépend du degré de décomposition et donc de la chaleur transférée aux particules ainsi que de leurs vitesses de refroidissement. Par ordre de solubilité croissante on classe : l'HAP pure, le phosphate tétracalcique (TTCP), les phosphates tricalciques (TCP)  $\alpha$  et  $\beta$ , l'oxy-HAP (OHA), l'HAP amorphe (ACP) et l'oxyde de calcium CaO. Ce dernier composé doit être proscrit pour sa trop

grande solubilité. Un contrôle de ces phases à travers la mesure du taux de HAP cristallin et des autres phases (cf. Figure 11) est donc crucial notamment pour éviter une proportion trop importante (non maîtrisée) de la phase amorphe ACP qui est à solubilité élevée mais assure cependant la cohérence du dépôt. On voit dans le diagramme de la Figure 11, que la décomposition en fonction de la pression CAPS est d'autant plus marquée que la pression est élevée. Cela se traduit par une amorphisation (présence d'ACP) importante dès 150kPa. On met en évidence ainsi la possibilité de varier finement le degré de décomposition sans l'emploi d'hydrogène ou d'azote dans le plasma.

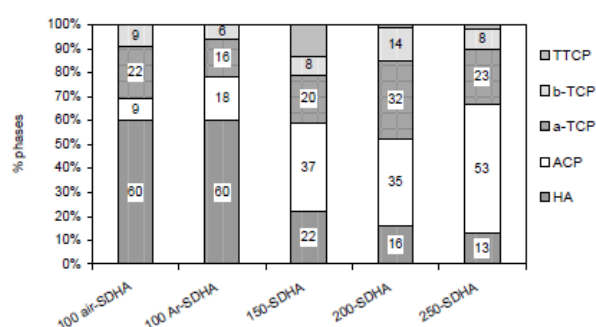


Figure 11 : Analyse quantitative des phases de dépôts HAP par CAPS (DRX analyse-Rietveld), [TH4]

Sur les vues MEB de la Figure 12, l'attaque chimique révèle les zones amorphes très solubles (ACP et OHA) et les zones cristallines peu solubles (HAP et autres phosphates de calcium). Les proportions sont très différentes selon que l'on est en APS ou HPPS à 250kPa.

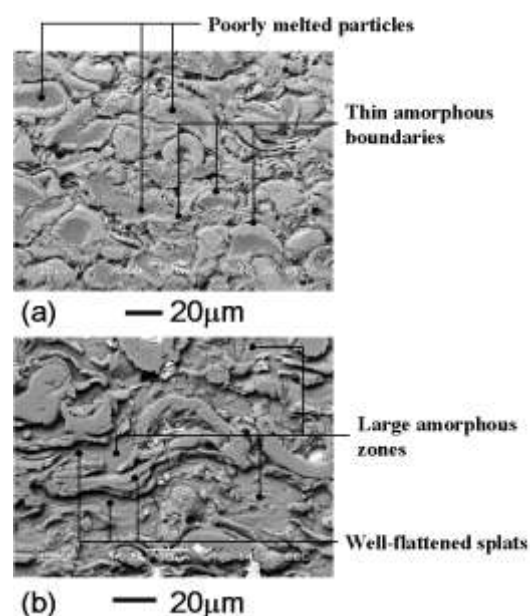


Figure 12 : Vues MEB de dépôts HAP- SDHA (attaque chimique) : (a) APS, (b) HPPS 250kPa argon, [RICL6]

On voit ainsi que la nature composite de la céramique multiphasée peut être ajustée par un contrôle de la pression CAPS. Par ailleurs si on examine la porosité (cf. Tableau 3), alors on remarque que l'amélioration du chauffage se traduit par une densification du matériau qui va de pair avec la présence d'HAP amorphe. Il faut noter également que les dépôts APS polis pour la mesure de porosité par analyses d'image ont conduit à des valeurs de porosité erronées du fait d'un arrachement prononcé de lamelles ou de particules partiellement fondues. Ceci traduit ainsi le rôle important des phases fondues comme liant, qu'il convient de doser pour la cohésion du matériau.

Sample	Porosity-cracks (%)*
100kPa, air SDHA	49.5 ± 1.2
100kPa, Ar SDHA	36.5 ± 0.7
150kPa, Ar SDHA	17.8 ± 0.2
200kPa, Ar SDHA	12.9 ± 2.1
250kPa, Ar SDHA	7.4 ± 1.1
100kPa, Ar SHA	---
150kPa, Ar SHA	23.1 ± 0.1
200kPa, Ar SHA	10.5 ± 2
250kPa, Ar SHA	14.0 ± 0.1

--- not evaluated  
\* results subjected to sample preparation.

Tableau 3 : Porosité de dépôts HAP par CAPS (analyse d'image sur coupe polie), [TH4]

### 3.3.3.2. Quelques perspectives

Le choix d'une pression de travail en CAPS comme paramètre variable de projection pourrait conduire à des dépôts à gradient de composition (HA/ACP). C'est un des aspects de la projection « réactive » en chambre CAPS qui ne sont pas encore beaucoup exploités. Cependant il pourrait y avoir des retombées applicatives selon le temps de consolidation souhaité par le chirurgien pour remodeler l'os autour de l'implant métallique. Un critère clé alors concernerait la possibilité de combiner une meilleure adhérence et tenue mécanique du revêtement en relation avec la nature des phases et leurs solubilités.

### 3.3.4. Dépôts céramique/métal par projection réactive d'azote en surpression : cas de TA6V/TiN

[TH9, AIN11, AICL11, AIN10, PCD5],  
Collaboration Sulzer Metco (G.Barbezat)

### 3.3.4.1. Effet de pression

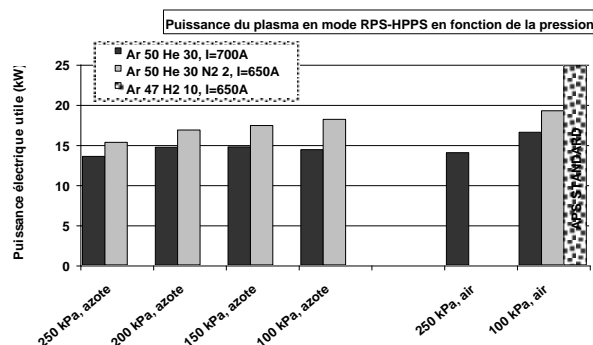


Tableau 4 : Paramètres plasma et puissance utiles APS, RPS et HPRPS, [RICL6]

Les paramètres plasma choisis pour pratiquer des projections HPRPS de TA6V et statuer sur un effet de la pression seule sont résumés dans le Tableau 4 au travers de la mesure de la puissance utile développée dans le plasma. Il faut noter dans ce tableau qu'un plasma faiblement enthalpique Ar-He est stable en puissance jusque 250kPa. L'apport d'azote en faible quantité dans ce plasma rehausse nettement la puissance (toujours inférieure à celle en APS) mais celle-ci décroît en fonction de la pression. L'analyse par DRX des phases permet d'identifier les phases produites en fonction de la pression et la nature des gaz environnants ou plasmagènes (Figure 13).

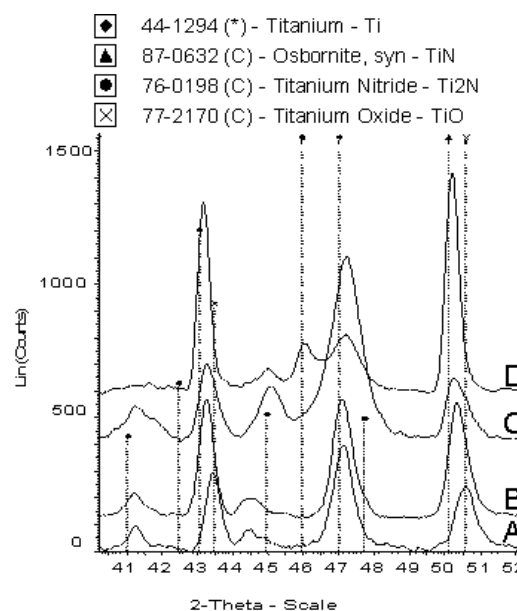


Figure 13 : Diffactogrammes A : APS (100kPa, air, Ar/H<sub>2</sub>), B : HPPS (250kPa, air, Ar/He), C : RPS (100kPa, N<sub>2</sub>, Ar/He/N<sub>2</sub>), D : HPRPS (250kPa, N<sub>2</sub>, Ar/He), [AIN11]

L'examen du pic (200) de TiN (vers 50° sur la Figure 13) permet de montrer la présence du composé nitruré en HPRPS (DRX D) et oxydé en APS et HPPS sous air (DRX A et B). Ti<sub>2</sub>N est



également détecté en HPRPS. En CAPS sous azote, la présence de TiN, donnée par l'intensité du pic (200), est plus grande. Si l'on reporte l'aire sous le pic (200) en fonction des conditions, cela donne une estimation semi-quantitative comparative d'un effet de la pression CAPS d'azote sur le degré de présence du composé TiN (Figure 14).

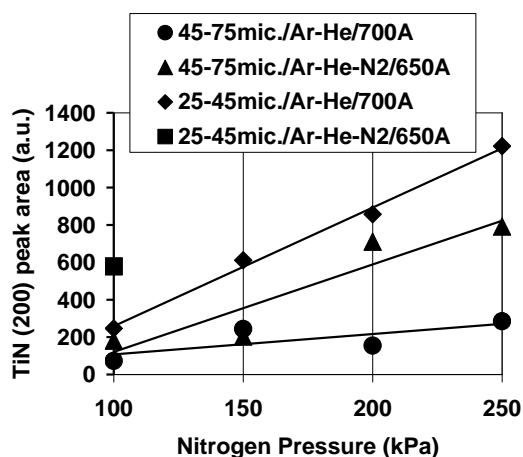


Figure 14 : Dépôts CAPS sous azote (2 poudres) : Dosage semi-quantitatif DRX pic (200) TiN [AIN11]

Des analyses effectuées ressortent les points suivants : le taux de TiN est d'autant plus élevé que la pression est élevée (pour des plasmas identiques) et que la poudre est fine. La taille de particule (surface spécifique) est le paramètre prépondérant pour achever une réactivité la plus importante. Concernant le rôle de la pression, il faut garder à l'esprit un chauffage amélioré de la poudre par l'effet d'un plasma en surpression mais également des vitesses de particules plus faibles ce qui augmente le temps d'interaction liquide-gaz. Le temps de vol qui en découle est un critère majeur pour la nitruration. Cela a été mis en évidence en comparant deux distances de projection 75mm et 130mm à 250kPa d'azote pour la poudre fine 25-45 $\mu$ m. La distance la plus grande menant au taux de TiN le plus élevé (facteur 2 sur l'aire du pic (200)). L'ajout d'azote dans le plasma conduit à des puissances de plasma et probablement des températures associées plus élevées (température de dissociation plasma à 7500K pour N<sub>2</sub> contre 3500K pour H<sub>2</sub>). Cela se traduit par un dépôt plus dense mais surtout un taux de TiN très élevé déjà en RPS (100kPa, N<sub>2</sub>) pour la poudre fine mais également pour la poudre la plus grosse en fonction de la pression (cf. Figure 14). Il y donc un intérêt à combiner l'azote d'atmosphère avec l'azote du plasma mais la réactivité est

essentiellement due à l'azote de l'atmosphère. Dans les expériences de la Figure 14, il manque les points relatifs à la poudre fine en surpression avec le plasma ternaire. Ces points devraient confirmer les pistes d'optimisation de la nitruration du TA6V par la combinaison d'une poudre fine, d'un plasma ternaire et d'une surpression d'azote dans le CAPS. Il faut cependant noter que si l'emploi d'azote plasmagène en HPRPS est facilement réalisable, nous avons constaté au fil des essais une usure prématurée de l'électrode dans notre cas d'étude.

### 3.3.4.2. Nitruration des lamelles et précipitation de TiN

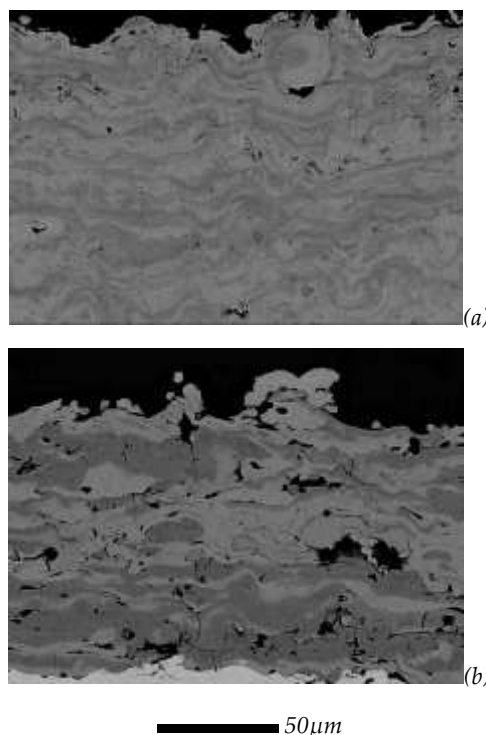


Figure 15 : Images MEB BSE de TA6V nitruré : (a) RPS 100kPa, Ar-He-N<sub>2</sub> (b) HPRPS 200kPa, Ar-He, [TH9]

Si l'on sélectionne deux vues en coupe de dépôts TA6V RPS et HPRPS sous azote, vues représentatives de dépôts lamellaires nitrurés, on remarque des zones grises plus ou moins foncées (Figure 15). Les zones gris foncé se rapportent à des zones plus concentrées en azote. Par analyses à la microsonde de Castaing, on note qu'elles s'accompagnent d'une perte d'Al (par volatilisation) sans que le taux de V ne soit affecté. On modifie donc la nature de l'alliage TA6V en projection réactive sous azote. Par ailleurs, il est surprenant de constater que les zones gris foncé fortement nitrurées jouxtent des zones dont le taux de N est très faible (voire nul). Surtout, chaque contour de ces zones à concentration en

azote constant épouse ceux d'une lamelle complète. On suppose alors que les dépôts composites réalisés sont constitués d'un mélange de lamelles nitrurées et non-nitrurées ou faiblement nitrurées. Chacune de ces lamelles présentant un taux d'azote constant sur l'épaisseur de la lamelle (de 10 à 15% at.). Il n'y a donc pas de distribution nodulaire localisée au sein de la lamelle comme c'est le cas pour l'oxydation du fer ou du nickel par exemple.

Cette caractéristique aléatoire (non optimisée) liée à l'historique en vol de chaque particule est nettement corroborée par l'observation et l'analyse des projections HPRPS à 250kPa d'azote. A cette condition, chaque lamelle est isolée sans ambiguïté dans le dépôt car certaines des particules avaient commencé de se solidifier avant l'impact. Cela confère à ce dépôt une microstructure particulière de particules mal étalées de forme plus ou moins sphériques mais très bien contrastées. D'ailleurs si on étudie un de ces dépôts avec une attaque chimique (réactif de Kroll), on voit que le processus de nitruration du TA6V en RPS mène à une solidification de TiN sous la forme de dendrites orientées selon le gradient de refroidissement (de la surface vers le cœur) et avec des tailles de dendrites de TiN plus ou moins grandes selon le taux initial d'azote piégé et la vitesse de solidification (Figure 16).



Figure 16 : Vue MEB TA6V HPRPS + attaque chimique Kroll, [TH9]

Pour identifier clairement la nature des phases cristallisées, on fait appel à la Microscopie Electronique en Transmission combinée à l'analyse EDS. Cette étude à plus fine échelle confirme la présence de la phase  $\delta$ -TiN au sein des lamelles nitrurées avec différentes microstructures suivant la pression d'azote à laquelle a été réalisé le dépôt. A pression atmosphérique, les lamelles nitrurées sont constituées de fins précipités de TiN de taille nanométrique (5-50 nm) dispersés de façon

homogène dans une matrice de  $\alpha$ -TA6V. En surpression, la microstructure dendritique caractéristique apparaît avec des bras de dendrite de TiN pouvant atteindre plusieurs centaines de nm sur les lames prélevées. Entre les bras de dendrites de TiN, des nano-précipités de TiN sont également visibles. Ces zones de nano-précipités sont facilement attaquées chimiquement tandis que TiN montre sa bonne tenue à la corrosion chimique.

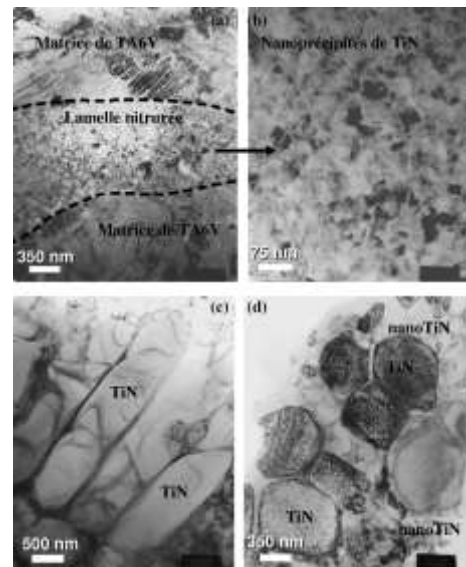


Figure 17 : Clichés MET de dépôts composites TA6V nitrurés in situ : (a),(b)  $P=100\text{kPa}$  ; (c), (d)  $P=250\text{kPa}$ , [TH9]

### 3.3.4.3. Quelques perspectives

A travers l'étude de TA6V par le procédé RPS ou HPRPS, on voit la possibilité de créer des nano-précipités céramiques distribués régulièrement par l'emploi d'une atmosphère contrôlée. Il semble que cette voie soit originale et encore non exploitée. Comme précédemment dans le cas de l'hydroxyapatite on pourrait utiliser avantageusement l'effet de pression afin de réaliser une structure à gradient de TiN afin d'allier ténacité et résistance mécanique accrue par la présence de phases dures dans le cas des alliages légers à base de titane. Cette option pourrait être envisagée pour des applications de forte épaisseur en plasma-formage par exemple. L'emploi du MET pour étudier ces composites « nano » est assez lourd. Au travers de la localisation de telles zones nanostructurées à l'échelle de la particule, la nanoindentation est sans aucun doute la technique la plus adaptée pour la recherche de phases dans un composite projeté et la détermination des propriétés mécaniques locales associées.

Cependant, si l'on cherche des perspectives

nouvelles en projection réactive par CAPS, il reste des domaines à explorer en RPS et éventuellement surpression HPPPS, notamment pour la projection de carbures ou nitrures (sans liant). Il y aurait peut-être aussi la possibilité, encore inexplorée semble-t-il, d'utiliser la maîtrise de l'atmosphère (nature et pression) pour projeter des poudres réactives entre elles et susceptibles de former des composés *in situ* par SHS (Self-propagating High-Temperature Synthesis) combiné au plasma.

### 3.3.5. Dépôts monophasés de céramique par CAPS en surpression : cas de l'alumine

[TH5, RICL8, AIN6]

#### 3.3.5.1. Dépôts d'alumine HPPS vs. APS

Il s'agit pour nous d'établir des caractéristiques propres au mode HPPS afin d'employer ce mode CAPS pour maîtriser la porosité d'une céramique monophasée (cas de l'alumine pure), si possible vers des dépôts très denses (< 1-3% visé). Dans la thématique, l'emploi du CAPS et l'évaluation des modes HPPS à différentes pressions d'atmosphère est essentiellement basée sur l'observation et l'analyse de la porosité dans les dépôts. On cherche à établir par exemple des indications ou tendances liées à l'emploi de la surpression HPPS en comparaison avec l'APS de référence. On examine alors de façon découpée la porosité globulaire et les microfissures qui sont les deux caractéristiques de la microstructure poreuse des céramiques. Les pores submicroniques ouverts ou fermés sont associés aux microfissures dans la procédure d'analyse quantitative à partir des images MEB de microstructures.

Toujours en fonction de la pré-étude, dans le cas d'une céramique monophasée comme l'alumine, on se borne cette fois à une seule condition de surpression à 250kPa d'argon mais pour différentes conditions plasma Ar-H<sub>2</sub> et Ar-H<sub>2</sub>-He selon les caractéristiques suivantes : - **5 plasmas** fonction de leurs puissances utiles (cf. Tableau 5) ; - **3 distances de projection** : 130, 100 et 80mm ; - **3 poudres** : [-70 +20] ; [-25 +10] ; [-12 +2] µm.

	APS	HPPS 250kPa argon				
Puissance utile (kW)	14,5	12,5	17	19	22	
Ar (L/min)	41	73,5	67,5	73,5	67,5	
H <sub>2</sub> (L/min)	14	1,5	7,5	1,5	7,5	
He (L/min)	-	15,0	-	35,0	35,0	

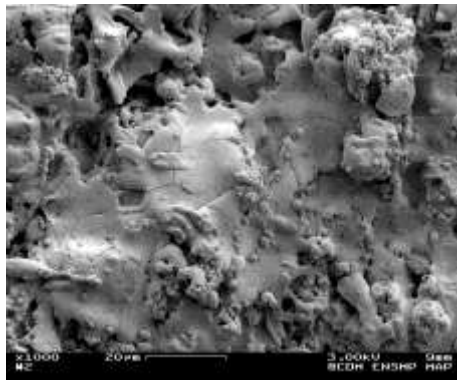
Tableau 5 : Conditions APS et HPPS : cas de l'alumine, [RICL8]

**Porosité globulaire :** Elle est fonction de l'étalement plus ou moins visqueux et stable (fragmentations/éclaboussures) de la matière fondue en relation avec la température et de la vitesse de la particule mais aussi avec la température du substrat au travers de la température de transition. Cette température du substrat, qui n'était pas bien établie au moment des travaux, n'a pas été étudiée mais a été considérée indirectement au travers de l'emploi de différentes conditions plasmas et distances de projection menant à des températures de 190°C à 400°C. Pour les expériences d'étalement de lamelles isolées (cf. 3.3.5.2 ci-dessous) cela a conduit à la sélection de condition de préchauffage à 300°C pour être dans une gamme de température représentative. Un exemple de l'écart observé au regard de l'étalement avec un « splashing » (fragmentation des lamelles) quasi inexistant en HPPS est illustré dans la Figure 18. Ce constat sur l'étalement des gouttelettes permet d'envisager un effet sur la porosité globulaire. Avec 2,4% de pores globulaires, le cas du dépôt HPPS est parmi les plus bas de l'étude, tandis que celui établi pour le dépôt APS est de 3,7%.

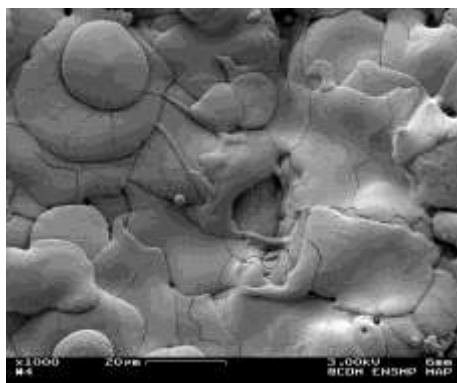
Si en mode APS, la porosité globulaire augmente bien lorsque l'on diminue la distance de projection (on constate également une augmentation de la fragmentation des gouttelettes en vue de dessus), il apparaît, au contraire, que le volume occupé par les pores dans les dépôts d'alumine HPPS diminue lorsque l'on réduit la distance de projection de 130mm à 100mm (Figure 19). Comme les dards plasma HPPS sont de plus en plus courts lorsqu'on augmente la pression d'enceinte (pour un débit massique de gaz plasmagènes et des puissances utiles élevées), on envisage les plasmas HPPS avec le libre parcours moyen des espèces du plasma plus court qu'en APS. Ainsi, l'interaction plasma-particule est facilitée et le transfert de chaleur et la viscosité sont nettement améliorés en HPPS (au détriment de la vitesse du plasma et de celles des particules). Par ailleurs, la recombinaison des atomes dans l'atmosphère externe s'effectue sur une distance plus courte et on peut ainsi diminuer la distance de projection sans trop surchauffer le substrat. Les particules issues du jet HPPS sont donc plus chaudes et plus rapides pour ces distances courtes. Cela peut conduire à un dépôt avec très peu de pores (1,9% pour le plasma HPPS-19 kW à 100mm). La diminution de la distance de projection entraîne celle du temps de vol. On



constate donc également un taux de particules infondues sphéroidisées plus faible lorsque la distance de projection diminue.



(a) APS (T dépôt 240°C)



(b) HPPS (T dépôt : 300°C)

Figure 18 : Vue de dessus au MEB :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [-25 +10  $\mu\text{m}$ ], APS- 14,5kW (a) et HPPS-22 kW (b),  $D_{\text{proj}}$  130mm, [TH5]

Par exemple, en mode HPPS, avec un plasma de puissance 17 kW, ce taux est de 6,0% à 130 mm, de 4,6% à 100 mm et de 3,4% à 80 mm. Par contre, en APS et HPPS pour les faibles distances de projection, la température atteinte en cours de dépôt peut être si élevée qu'au moment du refroidissement, les contraintes thermiques se relaxent en créant des macro-fissures qui augmentent artificiellement la porosité et vont même dans certains cas mener à l'écaillage complet du dépôt (Figure 19). Comme en APS, la distance de projection doit être optimisée mais on montre que les plasmas HPPS offrent des plages d'utilisation pour des conditions de tirs rapprochés. A partir des constats ci-dessus pour une poudre donnée, on remarque aussi que la porosité globulaire tend également à diminuer en HPPS lorsque la taille de poudre diminue mais les résultats acquis pour différentes poudres ne sont pas assez étoffés pour conclure de façon univoque.

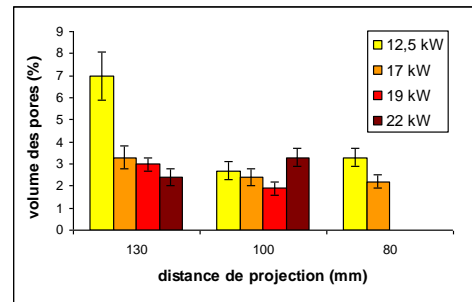
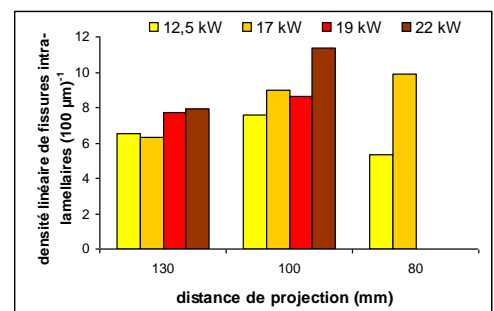
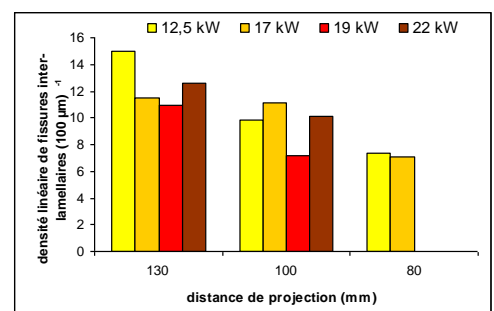


Figure 19 : Pores globulaires : HPPS 250kPa ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [-25 +10]  $\mu\text{m}$ , [TH5]

**Microfissures :** On distingue toujours deux types de microfissures dans les dépôts céramiques lamellaires : *fissures inter-lamellaires* planaires (mauvais contact à l'étalement ou par cisaillement au refroidissement local ou global du dépôt, effet de soulèvement (curling)) et *fissures intra-lamellaires* (souvent trans-lamellaires) liées au faïençage issu de la solidification rapide à l'échelle de la particule (relaxation des contraintes de trempe). Ces microfissures viennent s'ajouter en volume à la porosité globulaire et confèrent à la porosité la structure en réseau interconnecté. En termes de volume, cette porosité est majoritaire dans le dépôt et peut représenter de 60 à 80% de la porosité totale selon les cas !



(a)



(b)

Figure 20 : Densité linéaire de fissures intra-lamellaires (a) et inter-lamellaires (b) : HPPS 250kPa ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [-25 +10], [TH5]

D'origine thermomécanique, les fissures intra-lamellaires sont d'autant plus nombreuses que la température du dépôt est élevée, le gradient de température prononcé et la zone de contact continue. On retrouve cette tendance dans nos essais par une distance de tir plus courte ou par

un plasma plus puissant que ce soit en APS ou HPPS (Figure 20(a)). En revanche, la tendance inverse est observée pour les fissures inter-lamellaires (Figure 20(b)) ce qui traduit un meilleur contact entre lamelles dans le cas de dépôts « chauds » si la particule arrive bien entendu dans un état suffisamment bien fondu pour un étalement correct. Ces données relatives à la présence de fissures orientées ont un impact sur les propriétés diélectrique ou mécanique comme la dureté par exemple.

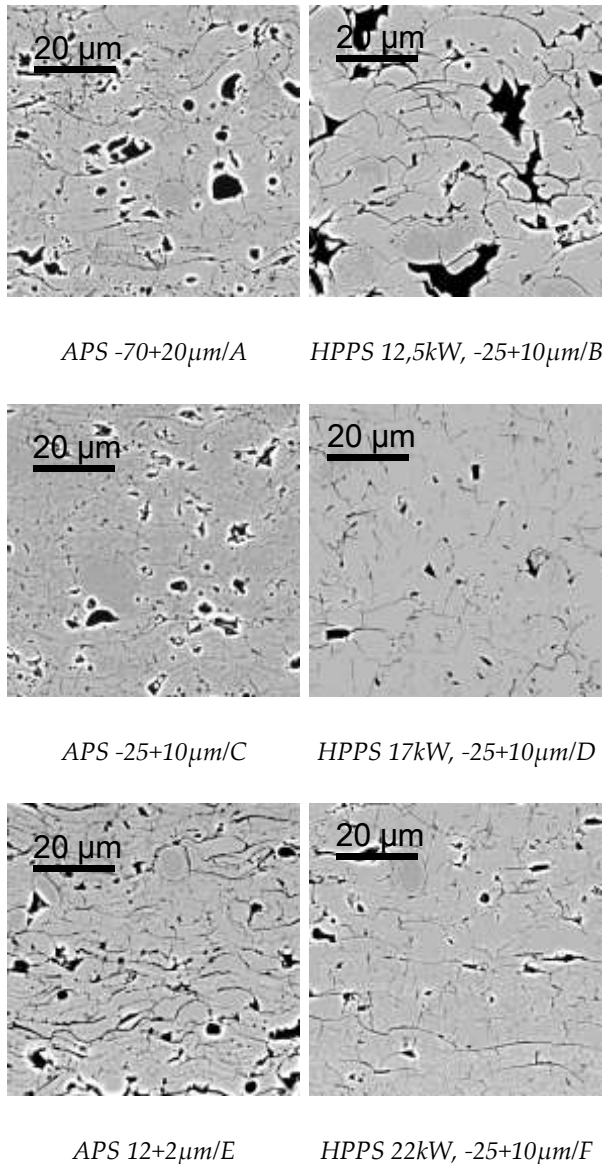


Figure 21 : Images MEB (e- rétrodiffusés) de dépôts APS et HPPS d'alumine avec différents niveaux de porosité et microfissures, [RICL 9]

La poudre fine  $[-12 +2] \mu\text{m}$  n'a pu être projetée qu'en APS car son injection dans un plasma HPPS s'est avérée impossible sur le CAPS. Dans ce cas unique, si la porosité globulaire obtenue en APS est très faible (3,3%), ainsi que la densité de

fissures intra-lamellaires, par contre la densité de fissures inter-lamellaires est nettement supérieure à toutes les valeurs du jeu de dépôts opérés. Dans ce cas, les petites lamelles sont faiblement enchâssées les unes aux autres. Alors elles relaxent plus facilement les contraintes d'origine thermique en se décollant entre elles plutôt qu'en se fissurant par faïençage. Des images MEB de microstructures représentatives APS et HPPS sélectionnées pour leurs caractéristiques variées en termes de porosité et microfissures sont données sur la Figure 21.

### 3.3.5.2. Lamelles d'alumine HPPS vs APS

Des gouttelettes projetées sous forme de lamelles isolés sur des substrats polis d'alumine- $\alpha$  à 300°C ont été isolées via un dispositif avec une fente combinée avec un déplacement en une ligne unique de la torche plasma. Par observation au MEB et au microscope confocal afin de déterminer le volume initial, le diamètre étalé et le facteur de forme des lamelles, on vérifie qu'en APS si on augmente la granulométrie le degré d'étalement croît. Si on diminue la distance de projection cela permet d'obtenir des gouttelettes plus chaudes, moins visqueuses et plus rapides au moment de l'impact. Leur bon étalement est favorisé. En mode HPPS, augmenter la puissance du plasma et se rapprocher de la cible permet également d'améliorer l'étalement des lamelles Figure 22).

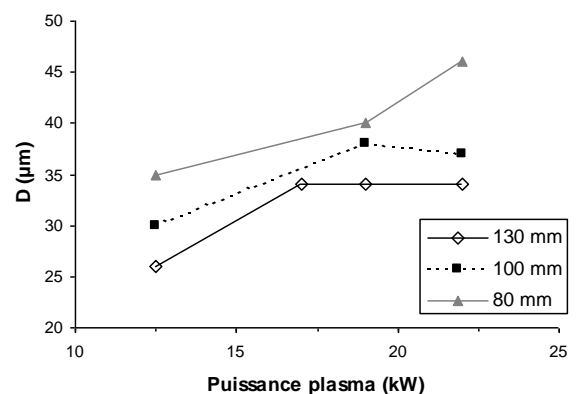


Figure 22 : Diamètres moyens de lamelles isolées d'alumine  $[-25 +10 \mu\text{m}]$  projetées en HPPS, [TH5]

Cependant, l'augmentation de puissance et la diminution de distance de projection doivent être modérées afin d'éviter l'éclatement des gouttelettes, comme en APS mais dans une gamme différente (cf. Figure 23).

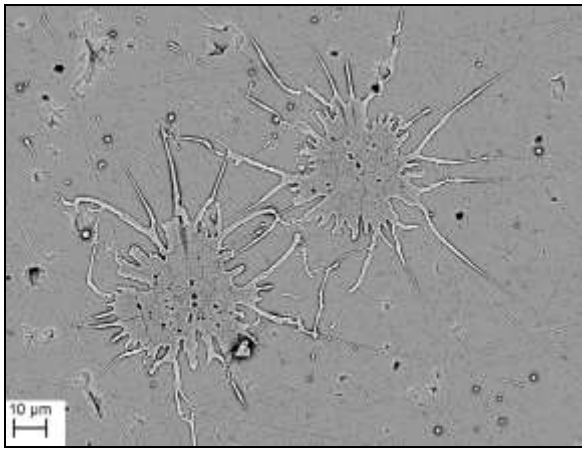


Figure 23 : Lamelles  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [-25 +10  $\mu\text{m}$ ], HPPS-22kW,  $D_{\text{projection}}$  80mm,  $T_{\text{substrat}}$  : 300°C, [TH5]

Ces expériences ont montré que le mode HPPS est un moyen de projeter des particules céramiques plus grosses que celles projetées en mode APS. Cela est mis en évidence sur la Figure 24 où l'on voit que si les particules fines (<6  $\mu\text{m}$ ) sont perdues (vaporisées ?) par rapport à l'APS, les particules jusque 25  $\mu\text{m}$  sont projetées en HPPS à 19 kW ou 22 kW mais perdues en APS.

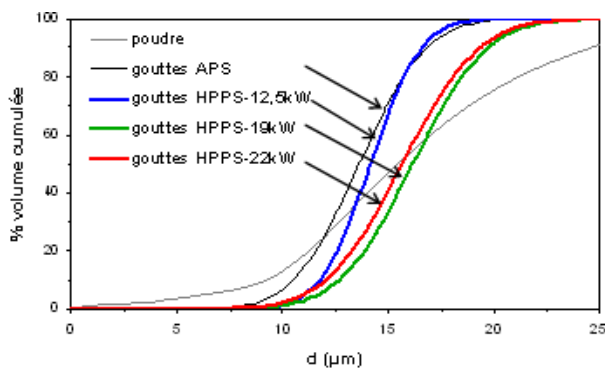


Figure 24 : Diamètres des gouttelettes,  $D_{\text{projection}}$  130mm,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [-25 +10  $\mu\text{m}$ ], [TH5]

### 3.3.5.3. Quelques perspectives

On montre que le mode HPPS est applicable industriellement aux dépôts céramiques avec des conditions opératoires particulières en relation avec la définition de plasmas HPPS binaire ou ternaire opérationnels jusque 250 kPa. On a montré la possibilité de varier le taux de porosité d'un dépôt céramique par l'emploi du mode HPPS. Il manque cependant beaucoup de données sur les caractéristiques exactes de la particule en vol en HPPS (vitesse, température). Il faudrait améliorer ces premiers travaux sur la base des connaissances actuelles des outils de diagnostic de jet de poudres. Cette perspective est d'ailleurs valable pour tous les cas d'étude dans cette section (HAP, Ti/TA6V,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Cependant, il est déjà avéré par ces travaux sur lamelles isolées et dépôts d'alumine HPPS que l'on peut envisager la projection de poudre à faible distance de projection tout en maintenant une fusion suffisante, voire améliorée en HPPS par rapport à l'APS et ce, pour des gammes de poudre qui peuvent être supérieure à 50  $\mu\text{m}$  par exemple. On pense que l'emploi d'une surpression contrôlée avec la maîtrise des vitesses et températures associées pourrait ouvrir des perspectives vers la projection de poudres grossières pour la réalisation de dépôt très épais. La tendance actuelle est inverse et pousse plutôt les développements des nouveaux procédés de projection plasma vers la projection de poudres très fines (voire nanométriques).

## 3.4. Dépôts composites métal-céramique avec apport multiple de matière

Les projections thermiques à partir de poudre comme le plasma ou le cold spray sont des procédés extrêmement souples pour la réalisation de composites à partir de mélanges de poudres ou de poudres composites. Les possibilités sont nombreuses et c'est une source riche pour l'élaboration de matériaux composites ou à gradient de composition pour la recherche de propriétés combinées (usure, frottement, corrosion, etc.). Si la complexité de la projection thermique est déjà reconnue dans le cas d'une seule poudre, y compris une poudre composite, on comprend aisément la complexité accrue si l'on doit opérer la projection simultanée de deux poudres en mélange ou en co-projection (deux injecteurs distincts). Les données opératoires et outils de simulation de ces procédés multi-poudres pour l'aide à la compréhension ou la prédiction sont rarement évoqués dans la bibliographie. On doit donc faire face à un certain empirisme pour la réalisation de ces matériaux. Ceci est illustré dans ce document à travers quelques exemples en plasma et en cold spray. Cette approche avec apport multiple de la matière concerne également la possibilité d'imprégner une structure poreuse céramique par un second matériau. Il s'agit surtout d'élargir la gamme des microstructures composites en montrant leurs originalités ouvrant sur des architectures plus complexes, plus riches en potentiel d'application si tant est que l'on soit capable de les reproduire.



### 3.4.1. Dépôts composites métal-céramique par projection plasma ou cold spray

[TH9, RC15, TH10, TH14, TH11, RICL26, TH16, AICL20, RC23, PCD7, RC27]

Sur la base d'un dépôt bi-composant céramique-métal à réaliser, la projection plasma offre la possibilité de faire fondre l'un ou les deux constituants selon le choix des paramètres plasma et l'écart de température de fusion des deux matériaux. Dans ce contexte, la présence de particules céramiques non fondues est souvent souhaitée afin de conserver leurs formes et tailles de départ pour réaliser un composite lamellaire à renforts céramiques dispersés. On retrouve cet aspect dans beaucoup de cas industriels pour l'amélioration de propriétés de tenue au frottement et à l'usure et de tenue à la corrosion. Généralement on envisage les propriétés visées en mixant les propriétés propres des deux matériaux distribués en volume sur une certaine épaisseur. Si l'on tend vers des dépôts composites fins, l'aspect lamellaire fin (quelques microns) des particules isolées permet d'envisager une approche surfacique de cette combinaison des propriétés. On illustre bien cela dans le cas d'un « mouchetage » superficiel de lamelles d'un métal conducteur déposé sur une céramique isolante (elle-même déposée) pour la réalisation de couches à conductivité électrique variable selon la densité du mouchetage, cf. Figure 25.

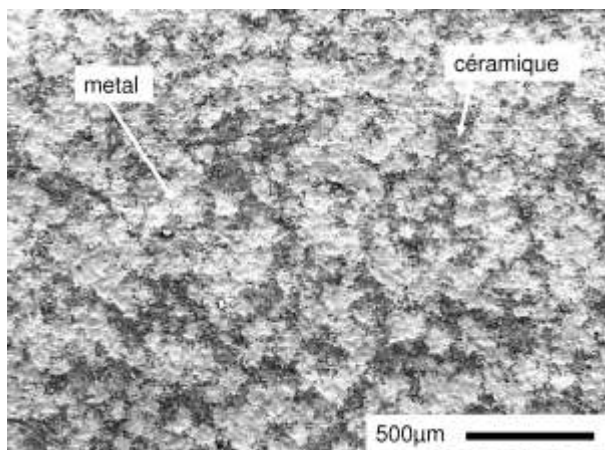


Figure 25 : Dépôts base  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  en APS par mouchetage superficiel, [RC23]

Dans le cas de l'approche volumique usuelle pour la réalisation de composite, avec la projection plasma sous air, l'atmosphère peut réagir avec le métal en fusion, voire avec la céramique, si elle est sujette à la décomposition à chaud. Dans la Figure 26, on illustre un cas de microstructures hétérogènes à base de cuivre et l'alumine en APS.

Les oxydes présents dans le dépôt sont conjointement issus de particules céramiques non fondues ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde de cuivre et présentent des tailles et des morphologies différentes.

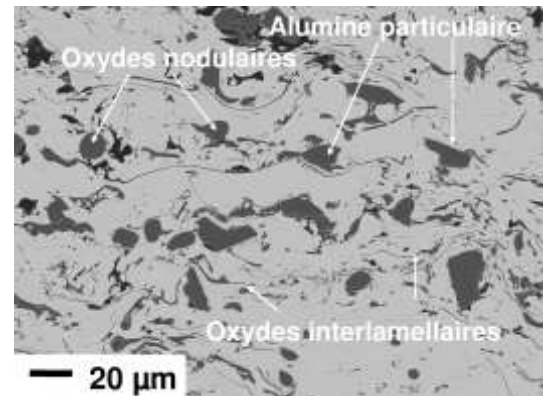
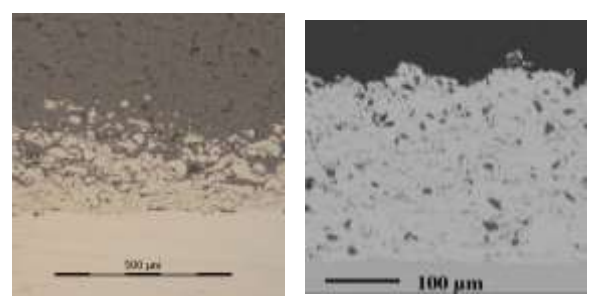


Figure 26 : Dépôts base  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  en APS, [TH9]

L'ensemble des produits des réactions contribue aux propriétés finales et est complexe à discriminer. Dans la thématique, on explore plutôt la possibilité de s'affranchir de cet aspect réactif à chaud en étudiant plus maintenant le procédé cold spray de dépôt composite céramique/métal. L'influence de l'atmosphère de projection plasma avec l'enceinte CAPS, notamment en surpression n'a pas été encore étudiée mais pourrait peut-être apporter une contribution dans le cas de projection réactive par SHS afin de favoriser la réactivité entre 2 poudres en vol dans une atmosphère neutre par exemple.

### 3.4.2. Co-projection ou projection de mélange par plasma



(a)  $\text{NiCrAlY-ZrO}_2$

(b)- base  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$

Figure 27 : Composites par co-projection APS : (a) lamellaire à gradient, [TH14] ; (b) lamellaire à renforts particulaires, [TH9]

Il n'y a pas de difficultés particulières à opérer un dépôt par co-projection d'une céramique et d'un métal sur la base de paramètres plasma identiques pour les deux poudres. On obtient des **structures lamellaires mixtes** dont on peut faire varier la composition volumique de 0 à 100% dans l'absolu

(cf. Figure 27-a). C'est très pratique pour la réalisation de gradient de composition dans le cadre d'une approche de « design d'interface » pour l'étude de la tenue à la fissuration au perçage laser des barrières thermique par exemple. On pourrait également partir de mélanges de poudre pour optimiser si besoin le procédé. Par ailleurs, du fait des densités massiques différentes généralement entre une céramique et un métal on peut observer parfois des structures en strates distinctes des deux phases que l'on peut plus facilement corriger en co-projection. De plus, en co-projection, si l'on injecte radialement la céramique seule dans une zone « froide » amont du plasma alors le composite formé présente une *structure lamellaire avec des renforts particuliers* de céramique non fondue (cf. Figure 27-b). Mais dans ce cas, il est souvent difficile d'obtenir des teneurs élevées de céramique non fondues dans le dépôt composite. C'est un des enjeux clés pour l'amélioration et l'optimisation de ce type de dépôts composites.

Lorsque l'on traite de poudres fines de céramique ( $< 10\mu\text{m}$ ) on se heurte souvent à la mauvaise coulabilité de telles poudres et il reste alors l'unique solution du mélange de poudre (sauf à développer des distributeurs spéciaux pour poudres fines). Dans ce cas, les structures produites sont particulières car on envisage une agglomération des fines particules autour des grains plus gros de métal. On retrouve alors la céramique distribuée autour des lamelles étalées de métal sous forme de chapelets plus ou moins diffus. On illustre cela avec le cas de Cu-TiB<sub>2</sub> en APS (cf. Figure 28) Ces projections sont très délicates à cause des pertes importantes de TiB<sub>2</sub> pendant le vol.

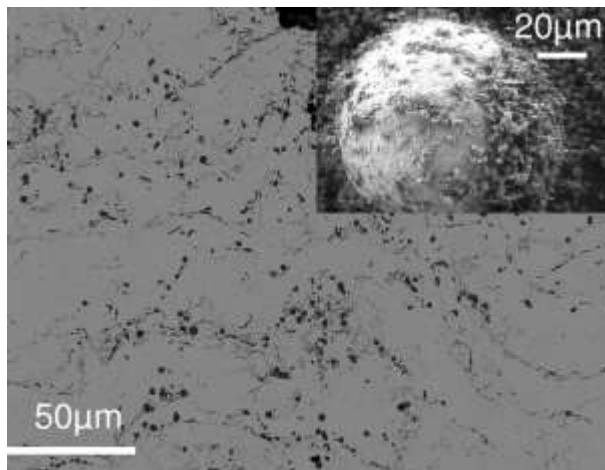


Figure 28 : Dépôt APS Cu-TiB<sub>2</sub> et poudre Cu-TiB<sub>2</sub>, [RC15]

Alors, il peut y avoir un intérêt à projeter des poudres composites pour lesquelles les phases sont déjà présentes dans chaque particule. Cette voie implique de bien maîtriser la fabrication de la poudre mais également la projection thermique afin d'éviter une fusion ou décomposition de la céramique. Le cas le plus connu est le cermet WC-Co par HVOF pour le remplacement du chrome dur (.

### 3.4.3. Projection de mélanges ou poudres composites par cold spray

En projection cold spray, l'injection de poudre peut être opérée axialement avec un seul injecteur dans la partie subsonique de la buse De Laval. Les paramètres de projection cold spray sont beaucoup moins nombreux qu'en plasma car les gaz sont simplement comprimés et chauffés pour sélectionner une vitesse optimale des particules de poudre. On peut choisir : la nature, la pression et la température de gaz (N<sub>2</sub> et/ou He), la géométrie de la buse, la distance de tir, le débit de poudre, le dessin de la tuyère et la cinématique. Généralement le dépôt est pratiqué sans préparation préalable mais l'emploi d'un sablage est parfois requis sans que les mécanismes d'adhésion de ces dépôts par cold spray ne soient encore bien établis (instabilités de cisaillement en régime adiabatique, fusion locale, ancrage mécanique, etc.). On suppose aussi que les cas diffèrent selon le couple de matériaux à assembler et selon que l'on traite de l'interface ou du dépôt. L'adhérence et la cohérence des dépôts cold spray est un champ d'étude encore peu exploré. Dans le cas de composite céramique-métal par cold spray, on utilise surtout la projection de mélanges de poudre même si des options technologiques de co-projection sont à l'étude avec des injecteurs périphériques dans la partie externe supersonique du jet [35].

#### 3.4.3.1. Cas de poudres très fines ( $<10\mu\text{m}$ )

Pour des poudres céramiques fines ( $<10\mu\text{m}$ ) associées à une poudre de métal dans la gamme recommandée pour le cold spray (15-45 $\mu\text{m}$  typiquement) on arrive à réaliser des dépôts composites malgré la présence d'une paroi d'onde de choc d'arrêt qui fait rempart aux particules fines ou peu véloces au voisinage de la surface du substrat. Comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent on suppose qu'une partie des particules fines de céramiques adhérentes au métal sont embarquées avec la particule

métallique pour être piégées dans le dépôt. Un exemple est donné pour Ag/SnO<sub>2</sub> (SnO<sub>2</sub> : 5µm) ou l'on devine le pourtour des particules d'Ag entourées des fines particules de SnO<sub>2</sub>. (Figure 29).

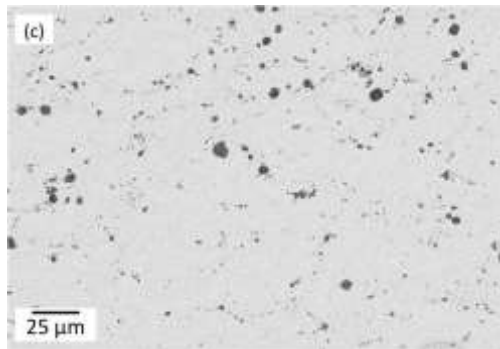


Figure 29 : Dépôt cold spray Ag-SnO<sub>2</sub> (~5µm), [TH11]

Dans cette configuration, la distribution des renforts est directement associée à la distribution des « lamelles » cold spray. Un des avantages opératoires « colatéral » de la co-projection métal-céramique en cold spray est la fin du bouchage de l'injecteur par le métal dans certains cas grâce à l'effet réfractaire de la céramique associée.

On peut améliorer nettement le taux de renfort en utilisant un enrobage d'argent par CVD autour de ces particules fines de SnO<sub>2</sub> (conception spéciale par Lifco Industrie, France). Si l'on projette par cold spray cette poudre enrobée seule ou alors en mélange avec une poudre d'argent pur, le taux de renforts peut approcher le taux de la poudre initiale avec des rendements de projection satisfaisants (Figure 30).

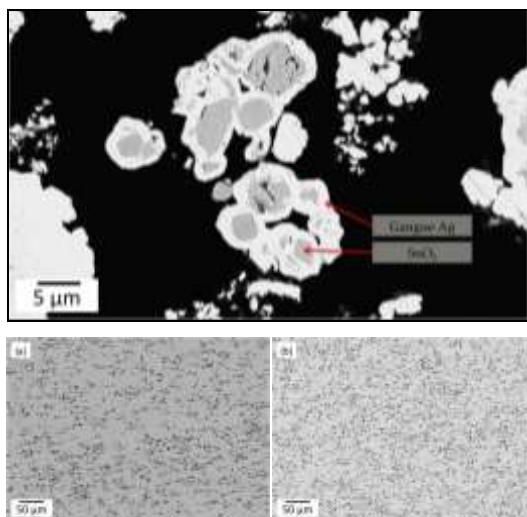


Figure 30 : Poudre AgSnO<sub>2</sub> enrobée (haut) et dépôts cold spray : en mélange avec Ag (a) ; seule (b), [TH11]

L'enrobage de poudre est une voie à fort potentiel pour l'amélioration de la projection de dépôts métal-céramique. Cela permet dans le cas d'étude

Ag/SnO<sub>2</sub> d'augmenter avantageusement la taille des particules fines par l'enrobage d'argent pour approcher en taille et en densité la taille de la poudre du métal pur utilisé en co-projection. L'emploi de la poudre enrobée seule est une voie également originale.

#### 3.4.3.2. Cas de poudres fines et grosses (>10µm)

En cold spray de mélanges métal-céramique, les pertes importantes pour la phase céramique co-projetée subsistent pour des poudres céramiques plus grosses (>10µm). Dans nos travaux sur Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni-B<sub>4</sub>C par projection cold spray de mélanges et dans la bibliographie, on trouve peu d'exemples avec des taux de renforts élevés au-delà de 10-20% en volume. Il y a deux raisons principales possibles pour cela. La première raison est liée aux faibles vitesses de la céramique du fait de sa densité en général peu élevée. On a donc une faible énergie cinétique à l'impact. La seconde cause découle de la première car on envisage des pertes par un déchaussement des particules, voire une fragmentation par les nouvelles particules arrivantes. Ceci est bien illustré dans le cas de Ni-B<sub>4</sub>C par mélange de poudre ou les particules les plus grosses sont fragmentées et les résidus fins en nombre restent enchâssés et sont même repoussés dans le dépôt (cf. Figure 31).

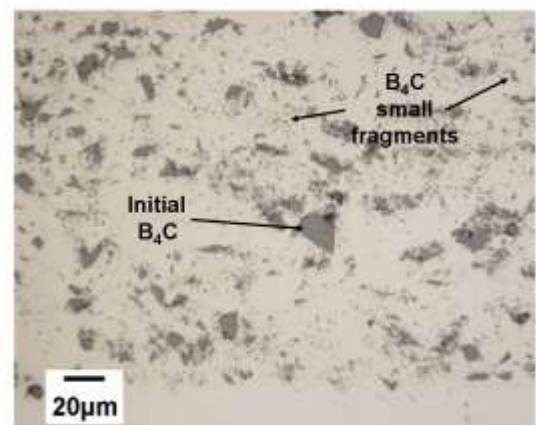


Figure 31 : Dépôt cold spray par mélange Ni-B<sub>4</sub>C (~35µm), [RICL26]

Ce mécanisme de dégradation dépend de la ductilité du métal et du degré d'enchâssement de particules dures dans celui-ci. C'est aussi indirectement une façon de préparer la surface du substrat par sablage pour favoriser l'accrochage des premières particules même si le rôle du sablage sur l'adhérence en cold spray n'est pas bien élucidé. On vérifie cependant que les particules de céramiques ne sont pas affectées



thermiquement ce qui est l'atout majeur du cold spray par rapport au plasma ou l'HVOF pour la projection de composite métal-céramique. L'emploi de poudre composite spéciale Ni-B<sub>4</sub>C enrobée par CVD a permis de limiter énormément la fragmentation. On obtient un taux très élevé de B<sub>4</sub>C de 48% vol. dans le dépôt pour des conditions non optimisées. Le rendement de projection reste cependant faible (max 10%). Dans cette projection cold spray originale, certaines particules enrobées sont totalement préservées (y compris à l'interface) mais pour bon nombre de particules l'enrobage de Ni peut se dégrader et s'ouvrir (alors avec rebond du B<sub>4</sub>C) ; l'enveloppe de métal CVD peut alors être plaquée dans le dépôt. On forme ainsi une matrice métallique stratifiée par empilement des gangues d'enrobage ouvertes et aplaties (Figure 32).

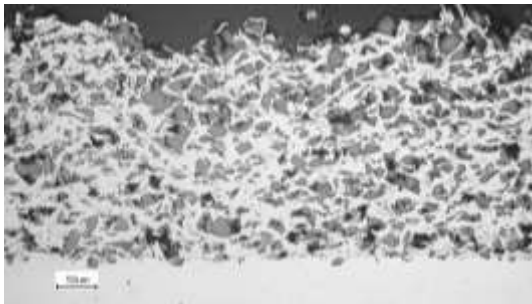


Figure 32 : Dépôt cold spray avec poudre enrobée par CVD Ni-B<sub>4</sub>C (~35µm), [R1CL26]

Ces modalités de constructions très spéciales montrent bien que le point clé concerne la poudre de départ en technologie cold spray. Ces aspects liés aux capacités de concevoir et synthétiser des poudres composites sont cruciaux pour la réalisation de dépôts composites céramique-métal. Dans le cas présent, on préconise l'enrobage de poudres fines agglomérées dans un édifice poreux afin d'amortir au mieux l'effet d'impact. On retrouve cette morphologie agrégée poreuse dans certaines poudres commerciales WC-Co riche en céramique (WC-Co 12%-17% pds) mais elle est rarement explicitée par le fabricant qui dédie ces poudres au procédé HVOF avec fusion. On illustre cela dans nos travaux à travers des essais préliminaires menés sur une poudre WC-Co 17% dans le cadre du programme de liaison « poudre et cold spray » du club cold spray du C2P (Figure 33). On note dans ce cas la présence importante du liant Co à l'interface, un peu sous forme d'une sous-couche. Il est possible alors que des équipements cold spray dits « basse pression » (0.5-1MPa, 300°C max) puissent suffire pour mettre au point de tels dépôts à partir de

poudres composites très chargées en phase dure.

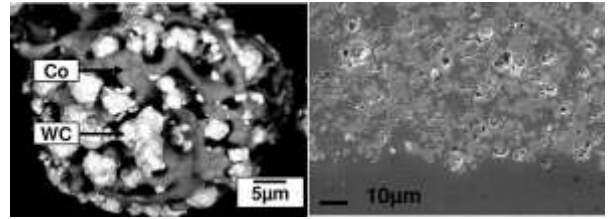


Figure 33 : Dépôt WC-Co 17 (73FNS Sulzer Metco) : poudre (à gauche) dépôt et interface (à droite), [PCD7]

### 3.4.4. Post-traitements d'imprégnation

[TH10, ST5, AICL7, PD12, ST11, ST12, ST14]

Il existe différents modes pour étudier l'imprégnation ou la colmatation d'un dépôt de céramique poreux obtenu par projection plasma. Il s'agit pour la plupart du temps d'améliorer la protection par le dépôt vis-à-vis d'une ambiance ou d'un milieu corrosif. Par exemple, une précipitation d'un phosphate d'aluminium à partir d'une solution aqueuse des constituants ne permet d'imprégner qu'une centaine de micromètres après passage au four à 250°C [36]. On peut également appliquer industriellement des résines polymères (bases polyuréthane ou époxyde). Nous nous sommes focalisés sur cette dernière voie, que l'on retrouve couramment en métallographie, pour la consolidation d'échantillons poreux. On montre par cet emploi détourné de techniques métallographiques la possibilité de réaliser un composite polymère-céramique. Pour ce qui concerne l'association métal-céramique qui est l'objet prépondérant de la thématique, les possibilités d'un post-traitement de métallisation *in situ* par voie électrochimique ont aussi été explorées.

#### 3.4.4.1. Imprégnation de dépôt céramique par une résine époxyde

L'emploi de résine d'enrobage sous vide permet d'imprégner par capillarité un dépôt très épais d'une céramique (600µm, Figure 34) sur son substrat et des dépôts céramiques autoportants allant jusque 1mm d'épaisseur pour des niveaux de porosité conventionnels (porosité 5-10%). Le comblement complet de pores globulaires et le remplissage de microfissures (ouverture < 1µm) à grande échelle est avéré dans nos travaux. Il subsiste cependant toujours des pores vides mais que l'on juge présent en faible quantité au regard des coupes métallographiques et analyses qualitatives à la microsonde de Castaing.



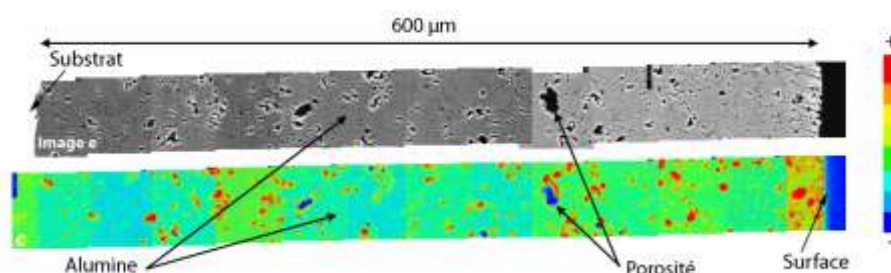


Figure 34 : Vue MEB (haut) et Image X de la raie K $\alpha$  du carbone de la résine (bas) dans un revêtement d'alumine imprégné sous vide par de la résine époxy, [TH10]

#### 3.4.4.2. Imprégnation de dépôt céramique par un métal en voie électrochimique

Dans le cas de l'imprégnation par un métal électrochimique (essentiellement Ni dans notre cas), l'échantillon est immergé dans le bain électrochimique. Le substrat métallique sert d'électrode et les espèces ioniques utilisent le réseau de pores et fissures pour migrer. Le dépôt électrochimique débute donc sa croissance à partir du métal au niveau de l'interface avec la céramique dans des zones de mauvais contact des lamelles. Puis, le nickel métal croît au sein de l'architecture poreuse jusqu'à rejoindre la surface du dépôt (sous forme d'îlots la plupart du temps). Pour satisfaire un remplissage le plus homogène possible en épaisseur nous avons développé un mode opératoire original en privilégiant des conditions en régime potentiostatique plutôt que galvanostatique comme il est généralement préconisé pour ce nickelage. Les paramètres représentatifs des essais menés sont présentés dans le Tableau 6.

Conditions nickelage potentiostatique	
Eau distillée	500ml
Sulfate hexahydraté de Ni (II)	150g
Chlorure hexahydraté de Ni (II)	30g
Acide Borique	15 g
Sodium dodécyle sulfaté	0,1g
Température	55°C
Surface éch.	1cm <sup>2</sup>
Potentiel constant	0.5V/ECS
Immersion	24h
Rendement d'imprégnation	5-10μm/h

Tableau 6 : Conditions Ni électrochimique pour l'imprégnation de dépôt céramique poreux, [RC3]

Sur la base de ces paramètres types, on pratique de surcroît des temps de repos fractionnés sans potentiel appliqué afin de laisser la solution rééquilibrer les porteurs ioniques dans le réseau

de pores et fissures. Sur la Figure 35 (haut), on voit le degré de remplissage quasiment complet qui peut être atteint par cette technique, à la fois pour les pores globulaires et les microfissures (ouverture < 1μm). Ceci témoigne, indirectement par une analyse 2D, de la percolation en milieu liquide qui est en réalité étendue sur presque tout le volume. Dans la Figure 35 (bas) on observe l'interface et les zones de premiers contacts du dépôt Ni électrochimique avec le substrat. On note alors une ouverture de ces défauts de contacts d'une hauteur de 300 nm environ.

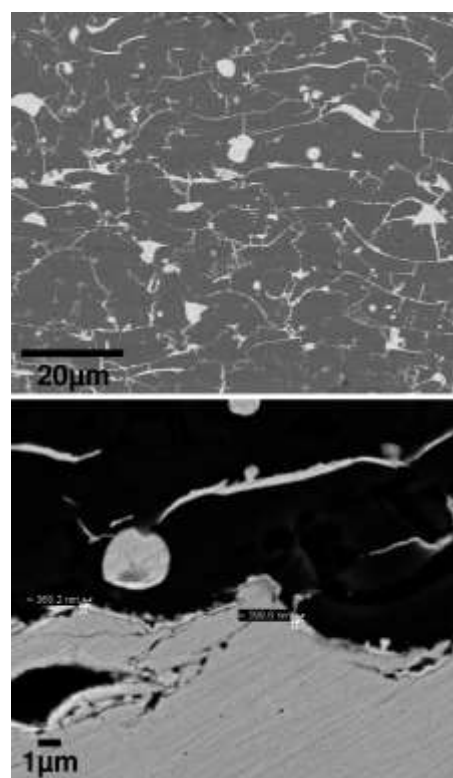


Figure 35 : Vue MEB du dépôt (haut) et de l'interface (bas) d'un dépôt plasma d'alumine imprégné par Ni électrochimique, [RC3, RC11]

On envisage par cette méthode d'imprégnation un outil pertinent pour l'étude des porosités d'une part (associée à l'étude de la percolation) et des interfaces d'autre part dans le cas de dépôts

céramiques poreux projetés. Il serait intéressant d'étudier d'autres structures plus fines obtenues par SPS ou SPPS ou encore EB-PVD ou PS-PVD par cette technique. Par ailleurs, l'expérience acquise permet dorénavant d'obtenir des fronts de nickelage assez homogènes pendant l'imprégnation du dépôt. On peut alors envisager de stopper ce front à proximité de l'interface afin d'en modifier la nature (Figure 36). Cette démarche peut nourrir avantageusement les travaux sur le « design d'interface » des dépôts céramiques poreux.

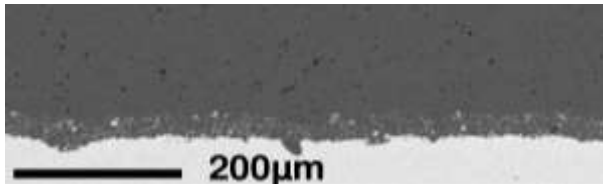


Figure 36 : Cas d'une zone d'interface (Ep. 50µm) du dépôt plasma imprégné de façon régulière par Ni électrochimique, [RC3, RC11]

#### 3.4.5. Post-traitement laser sur dépôt composite céramique-verre

[TH5, TH10] + Coll ILT/CLFA Allemagne

Une façon d'opérer une modification de la porosité et surtout un scellement de la porosité connectée vis-à-vis d'un milieu liquide ou gazeux consiste à co-projeter un second matériau avec le matériau initial. Il faut que l'adhésion des deux matériaux à chaud soit bonne pour envisager une colmatation des pores et fissures *in situ* pendant le dépôt. De surcroît, si le second matériau possède un point de fusion plus bas, on peut envisager en plus un post-traitement à chaud visant à rendre visqueux l'un sans modifier l'autre afin que les pores soient colmatés.

Ce concept a été appliqué au mélange d'alumine avec du verre à base de  $\text{SiO}_2\text{-NaO-CaO-MgO}$ . Des dépôts réalisés en co-projection plasma (deux injecteurs distincts) ont conduit à des résultats limités en terme de colmatation en volume, y compris après un traitement thermique à 1000°C. En revanche, sur la base de la co-projection de ces deux matériaux avec deux températures de fusion éloignées, on peut facilement achever la finition d'un co-dépôt composite alumine-verre par une couche de verre seul (Figure 37, vue du haut). Ensuite par un traitement laser de refusion superficielle adapté de cette dernière couche on réalise un scellement complet de la surface (Figure 37, vue du bas). Dans ce cas, on suppose que le

mélange alumine-verre en volume permet de mieux accommoder les contraintes thermiques au moment de la refusion superficielle du verre et d'éviter ainsi l'apparition de fissures macroscopiques. Dans le cas d'exemple ici, seule la céramique est chauffée par absorption de l'énergie du laser (Nd : YAG, 1064 nm). Ensuite, cette chaleur est restituée au verre qui est refondu en surface, scellant ainsi la surface. Il y a un chauffage laser induit du verre par la céramique projetée par plasma. Ce protocole de scellement, alliant co-projection de composite et post-traitement par laser est bien illustré dans la Figure 37.

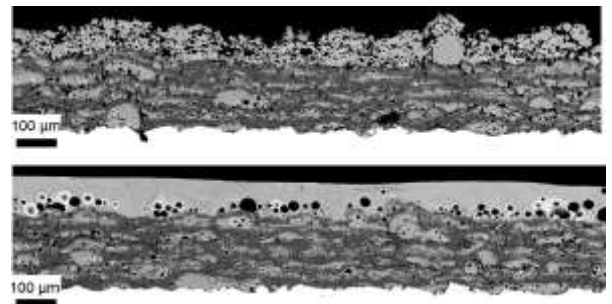


Figure 37 : Dépôts plasma alumine-verre co-projetés avec couche superficielle de verre : brute de projection (haut) et post-traitée laser (bas), [TH10]

## 4. Propriétés des dépôts projetés en relation avec la nature composite de la microstructure

### 4.1. Introduction

A partir des microstructures composites très variées des dépôts, obtenues par CAPS ou par cold spray, on souhaite montrer dans cette section comment la nature composite des dépôts influence les caractéristiques et des propriétés importantes des matériaux projetés. En premier lieu la morphologie particulière associée à l'empilement de matière projetée et la distribution des phases (y compris la porosité) qui en résulte. Cette partie est l'occasion de montrer l'avancement actuel pour l'étude morphologique 3D des dépôts composites projetés (tomographie et modélisation de microstructure) afin d'asseoir la notion d'architecture que l'on revendique pour les dépôts projetés plasma ou cold spray. A partir de cette connaissance étendue de l'architecture des dépôts, on peut tenter alors de relier plus facilement les propriétés mécaniques, essentiellement module d'Young et dureté à la nature composite du dépôt. Finalement, toujours avec le même objectif, on traite les propriétés électriques ou diélectriques comme illustration de l'impact de la microstructure sur un type de propriété physique particulière mais avec des enjeux applicatifs intéressants pour le développement de composants électriques.

### 4.2. Caractéristiques morphologiques et distribution des phases et défauts

Dans l'approche composite développée pour les dépôts projetés de céramique poreuse ou de composite métal-céramique, il est important de connaître la distribution des phases et si possible d'aller vers une représentation fidèle de leur morphologie pour mieux comprendre et prédire l'impact de la morphologie sur les propriétés. Dans le cas des céramiques poreuses, c'est la phase « porosité » dont on souhaite estimer la taille, la forme et l'orientation des vides. Dans le cas des microstructures de dépôts cold spray, on souhaite mieux visualiser la morphologie de l'empilement de la matière. C'est-à-dire la forme des particules cold spray au sein du dépôt, la localisation et la forme des pores dans ces matériaux réputés très denses, la dispersion des renforts dans le cas de la co-projection.

#### 4.2.1. Morphologie de la porosité des dépôts plasma de céramiques

[TH2, TH5, TH10, RICL1, RICL2, RICL9, RICL14, RICL15, RICL25]

##### 4.2.1.1. Porosité réelle par l'analyse d'images MEB : représentation 2D

L'acquisition d'image par microscopie électronique à balayage en détection d'électrons rétrodiffusés permet une description fine de la porosité. L'aspect morphologique est traité selon la taille, le volume et l'orientation des pores et des fissures. L'orientation et la forme de ces défauts découlent des modalités physiques très particulières d'un empilement incrémental de matière divisée. C'est un aspect caractéristique des travaux dans ce domaine qui rejoint celui des matériaux architecturés. Au MEB, en sus des réglages de contraste lors de la prise d'image, on montre que le grossissement et la taille de la zone enregistrée peuvent affecter la mesure. On minimise l'incertitude en révélant les détails fins (surtout pores micrométriques) par des images en  $\times 1500$ . Si l'on varie la surface acquise, on constate que des zones carrées supérieures à  $60\mu\text{m}^2$  permettent d'avoir une surface représentative de la porosité et indépendante de l'anisotropie du dépôt (Figure 38).

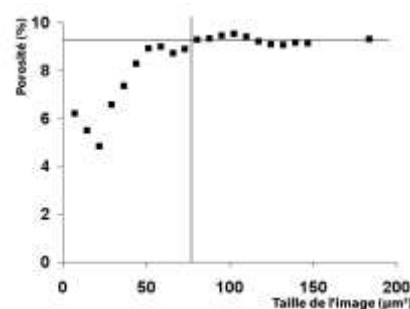


Figure 38 : Porosité par AI en fonction de la taille de l'image MEB-BSE (alumine), [TH10]

On peut alors envisager de décrire quantitativement et morphologiquement la porosité selon la discrimination donnée sur la Figure 39. Cette représentation paraît simple et limitée mais en fait elle est déjà source d'une grande quantité d'informations à relier au procédé et aux propriétés effectives des dépôts dans cette partie 4.

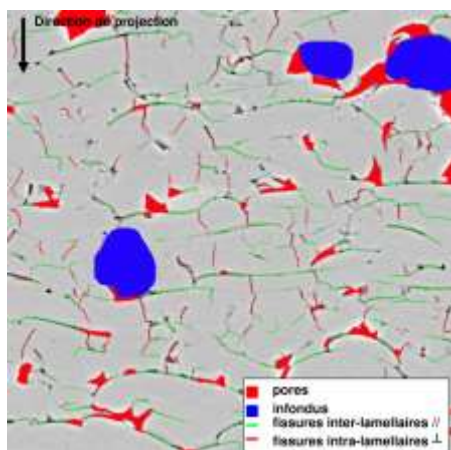
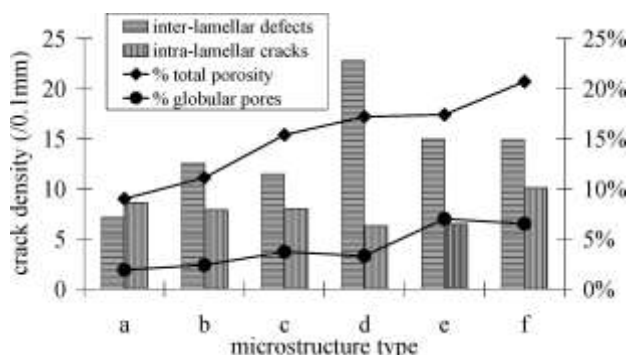


Figure 39 : Représentation 2D issue d'image MEB avec discrétisation automatique des pores et fissures, [TH5]

Par exemple, si l'on reprend les microstructures variées obtenues en APS et HPPS de la Figure 21, on peut alors les sérier facilement selon le diagramme suivant (Figure 40) et sélectionner une microstructure selon la présence plus ou moins marquée d'un type de défaut par rapport à l'autre.



[Voir les microstructures types référencées en Figure 21]

Figure 40 : Dépôts céramiques d'alumine à porosité variée (APS et HPPS), [RICL9]

#### 4.2.1.2. Porosité réelle par l'analyse d'images tomographiques : représentation 3D

Des échantillons de section carré  $\sim 0.5\text{mm}^2$  d'alumine imprégnés de résine sont prélevés pour analyse tomographique à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) ligne ID19 (Coll. E.Boller) : selon les réglages suivants : 19keV, 1500 clichés/180°/40min total, CCD 2048x2048, résolution spatiale  $0,28 \mu\text{m}/\text{pixel}$  soit une définition  $\sim 0.6 \mu\text{m}$  (2 px). Une image tomographique obtenue à l'ESRF ne permet pas une description aussi finement résolue qu'en MEB, notamment des microfissures qui sont très mal définies (Figure 41).

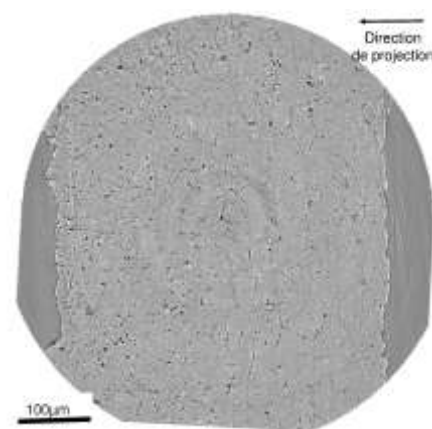


Figure 41 : Section d'image tomographique non traitée d'un dépôt plasma d'alumine, [TH10]

Ceci minimise d'une façon assez importante le taux de microfissures et le volume des vides correspondants par rapport à l'analyse 2D d'images MEB (jusque 40% parfois dans nos travaux). La comparaison d'une analyse 2D ou 3D avec des méthodes physiques par immersion ou intrusion peut conduire à des résultats difficiles à interpréter car chaque méthode peut écarter un type de défaut par rapport à un autre. Il serait intéressant de pratiquer une analyse par poussée d'Archimède et par tomographie sur un même échantillon. En rognant les bords des images brutes (Figure 41), chaque cliché correspond à plus de 40 clichés  $\times 1500$  et nous avons à disposition 2048 de ces clichés ! C'est de cette quantité importante d'informations, de la représentation en volume de la matière que l'on cherche à nourrir une représentation différente de la matière céramique projetée. Un seuillage simple des images tomographiques permet d'isoler les volumes des pores. On peut alors visualiser par un rendu d'image 3D, une distribution de ces pores dans un volume carré de section proche d'un champ d'image MEB (Figure 42 et Figure 39).

Il n'existe pas beaucoup de travaux consacrés à l'analyse morphologique de dépôts projetés à partir d'images tomographiques [26]. Nous avons donc établi des données morphologiques sur le volume, en nombre de voxels, sur la distance euclidienne moyenne entre les pores, sur la covariance qui rend compte de la dispersion volumique des pores dans l'alumine, ainsi que de l'isotropie et de la taille caractéristique du volume représentatif. A ces données s'ajoutent celles déduites du calcul de la matrice d'inertie de chaque pore qui apporte des informations sur leur orientation et leur forme.



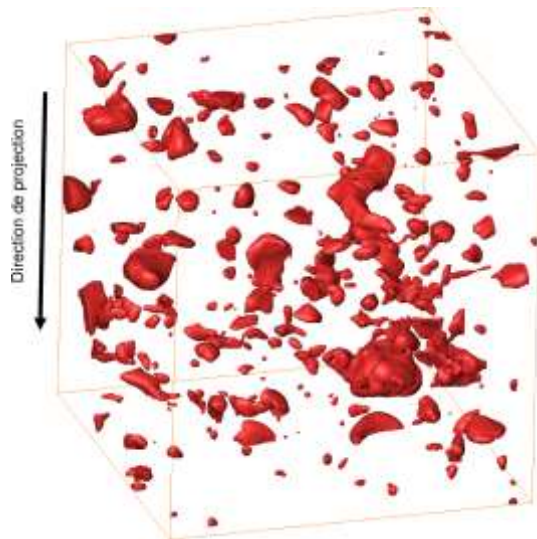


Figure 42 : Représentation 3D de pores distribués dans un volume de  $56\mu\text{m}^3$  ( $200 \times 200 \times 200$  pixels<sup>3</sup>), [TH10]

Par analogie avec la mécanique des solides [37], on définit des paramètres de forme  $\lambda_i$  dans 3 directions associées aux trois moments principaux d'inertie  $I_i$  de la matrice d'inertie de chaque pore.  $\lambda_i$  est indépendant du volume de l'objet et s'écrit de manière normalisée :  $\lambda_i = I_i / (I_1 + I_2 + I_3)$ ,  $i=1,2,3$ . Leur somme est donc égale à l'unité et si l'on ordonne  $\lambda_i$  selon  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3$ , on aura toujours  $\lambda_1 \leq 0,5$  et  $\lambda_2 \geq 0,5(1-\lambda_1)$ . Ces conditions mathématiques permettent de tracer une carte des facteurs de forme  $\lambda_i$  encadrée dans un triangle dont les bords correspondent à des géométries ellipsoïdes spécifiques telles que décrites dans la Figure 43.

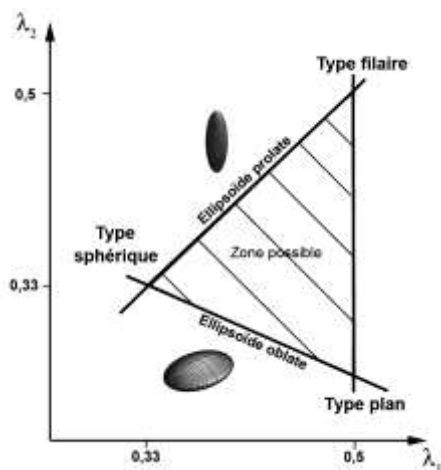
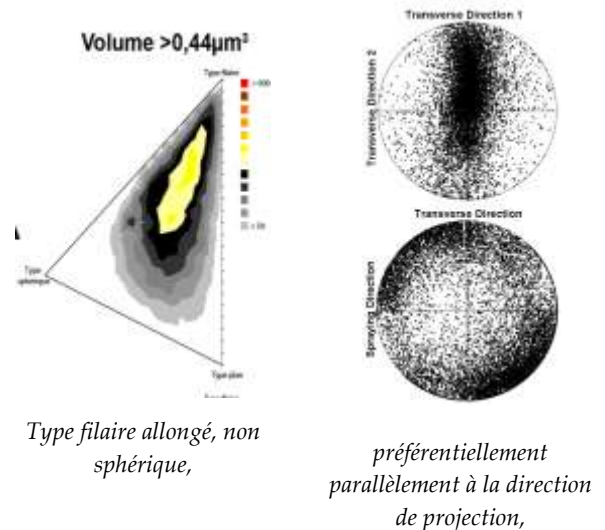


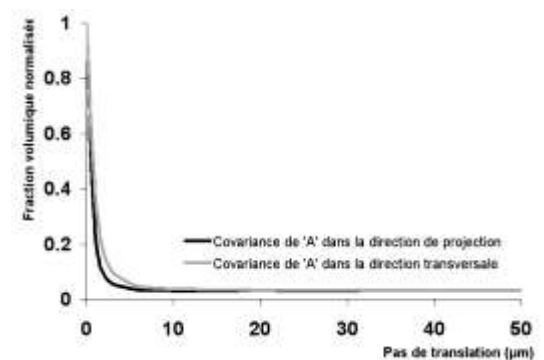
Figure 43 : Morphologies type selon  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , [TH10]

Les moments principaux d'inertie définissent un repère qui renseigne aussi sur l'orientation de chaque pore par rapport au repère de l'image. Si l'on prend l'exemple d'un dépôt APS d'alumine les informations issues de l'analyse morphologique des volumes d'images tomographiques sont résumées sur la Figure 44.

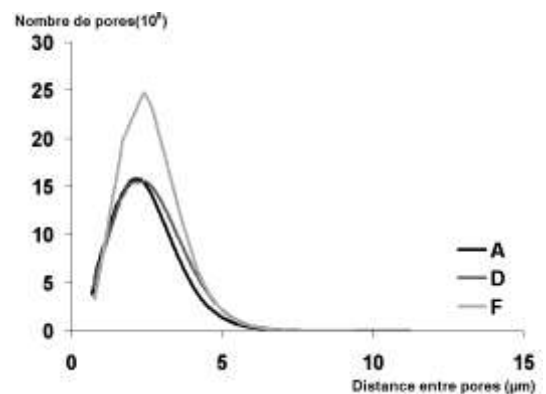


Type filaire allongé, non sphérique,

préférentiellement parallèlement à la direction de projection,



avec distribution anisotrope et taille représentative  $7\mu\text{m}$ ,



avec distance moyenne entre pores :  $\sim 2,5\mu\text{m}$

Figure 44 : Analyse morphologique d'images tomographiques d'un dépôt d'alumine APS, [TH10]

L'outil d'analyse décrit ici pourrait être utile pour l'étude des dépôts céramiques vieilliss thermiquement avec évolution de la porosité. D'autres essais doivent être menés afin de tenter d'améliorer le rendu d'image sur la ligne ID19. Actuellement, seule l'imagerie MEB restitue de façon fidèle la microstructure mais malheureusement de façon invasive.

#### 4.2.1.3. Porosité 3D par la simulation de microstructures poreuses

Pour surmonter la difficulté d'obtenir des représentations 3D fidèles d'une structure poreuse de céramique projetée, on choisit de simuler un volume de la microstructure poreuse. On pose un modèle stochastique d'implantation de pores et fissures dans une matrice constituée d'un empilement aléatoire de lamelles et d'infondus. On réalise cet empilement par des tirages successifs de lamelles 3D prises dans une bibliothèque. La forme et la taille des lamelles numériques 3D sont issues de lamelles réelles par analyse morphologique (microscopie confocale) de lamelles d'alumine sur substrats d'alumine- $\alpha$  polis ( $R_a=0,1\mu\text{m}$ ) à  $300^\circ\text{C}$ , Figure 45. Les infondus implantés sont des sphères.

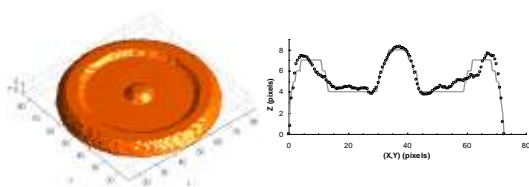


Figure 45 : Modélisation d'une lamelle et comparaison avec une lamelle réelle, [TH5]

L'empilement est opéré dans un volume de  $180 \times 180 \times 90 \text{ pixel}^3$  avec une résolution de  $0.5 \mu\text{m}$  en (X,Y) et de  $0.25 \mu\text{m}$  en (Z) selon la hauteur du dépôt. La déformation des lamelles arrivant au contact des lamelles ou infondus déjà implantés est opérée par translation pixel par pixel selon Z (Figure 46).

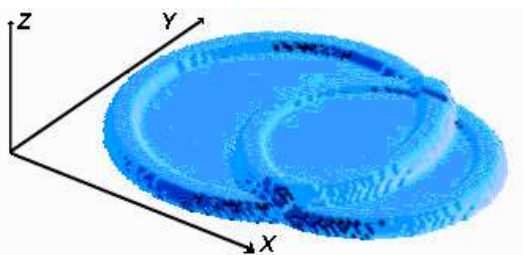


Figure 46 : Empilement de deux lamelles numériques, [TH5]

Chaque lamelle est soumise aléatoirement à une fissuration inter-lamellaire (traduit l'hypothèse une fissuration complète horizontale de la base de la lamelle) et/ou intra-lamellaire (ensemencement par un germe puis création de lignes de fragmentation verticale selon un protocole « watershed<sup>7</sup> », Figure 47).

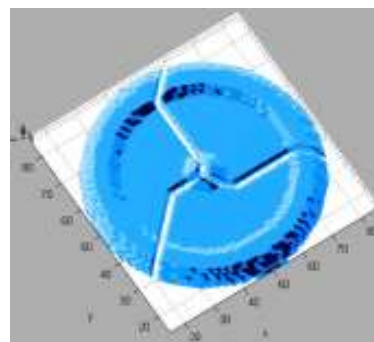


Figure 47 : Modèle « watershed » de fissure intra-lamellaire (ex. avec 3 germes), [TH5]

Les pores sont implantés aléatoirement sous forme de sphères régulières. L'implantation des objets est régie par des règles de probabilité à ajuster par calage avec les données d'analyse d'images MEB en 2D. Par exemple : pour N lamelles implantées et choisies aléatoirement dans la bibliothèque, on pratique un essai de simulation pour un entier n tel que  $n/N$  lamelles présentent une fissuration inter-lamellaire. In fine, l'ensemble des règles de tirage sont arrêtées lorsque les taux des objets implantés (pores, fissures inter- et intra-lamellaires, infondus), calculés sur le volume, sont en accord avec l'analyse 2D. Il existe des travaux de modélisation des microstructures poreuses de dépôts projetés qui sont basés sur une approche physique de l'étalement d'une ou plusieurs particules ou des approches stochastiques généralement 2D [38-40]. Le trait original et important de la simulation développée ici repose sur l'aspect 3D et sur la possibilité de simuler un nombre significatif de lamelles (~150 lamelles). Un résultat caractéristique pour comparer une alumine APS et HPPS est résumé dans la Figure 48.

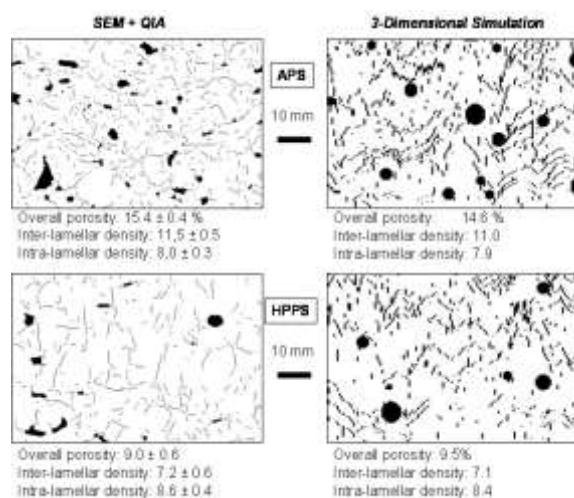


Figure 48 : Coupe d'une image de la porosité 3D simulée, cas des dépôts APS et HPPS d'alumine, [RICL9]

<sup>7</sup> Ligne de partage des eaux



Ce type modèle est perfectible du point de vue de la base de données de la bibliothèque des lamelles (obtenues sur substrat polis) mais surtout il ne traduit pas encore les fissurations partielles ou trans-lamellaires. De même, le volume occupé par les fissures ou la forme des pores n'est pas assez proche de la réalité. On peut envisager la création automatique de pore globulaire par des critères de translation moins sévère pour éviter ou limiter la fragmentation quand une lamelle implantée rencontre une marche géométrique importante (cas d'un infondu par exemple). Cependant, on entrevoit une combinaison possible de ce type de modèle « réaliste » avec l'analyse tomographique à l'ESRF. Cela pourrait améliorer nettement ce type de modèle dont le but ultime est l'aide à la prédiction des propriétés intégrant l'interconnection 3D des pores et fissures. Dans les exemples travaillés ici, 90% des pores et fissures sont connectés. Comme c'est illustré dans la Figure 49 on peut tenter de donner une restitution du volume poreux par le biais de rendu d'image 3D en transparence des objets ou de façon moins riche par visualisation de coupes.

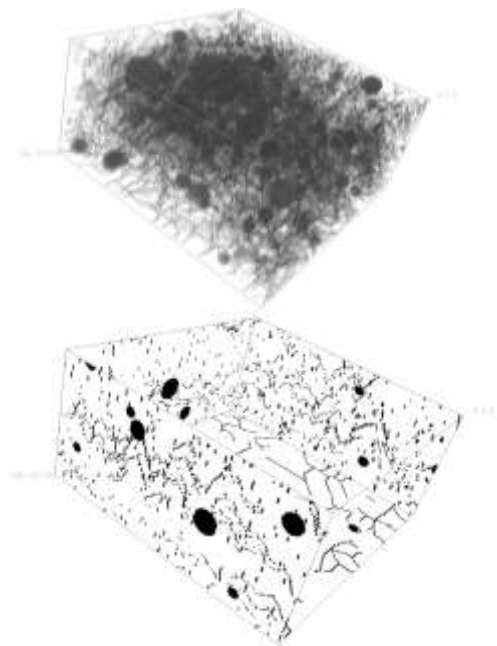


Figure 49 : Image avec rendu 3D (haut) et vue avec les bords en coupe de la porosité 3D simulée d'un dépôt d'alumine HPPS ( $90 \times 90 \times 45 \mu\text{m}^3$ ), [RICL9]

#### 4.2.2. Morphologie de microstructures de dépôts par cold spray

[TH11, TH16, RICL27, RICL19]

Les dépôts cold spray sont denses (< 1% facilement pour les matériaux ductiles : Ag, Cu, Al, Ni, Zn, ...). Pour un métal seul déposé par cold

spray, il est souvent difficile d'apprécier les frontières entre les particules de métal déformées dans le dépôt. On approche la forme des particules par des expériences sur particules déformée par cold spray mais qui ne rendent pas compte des impacts suivants qui viennent déformer à nouveau la particule déjà déposée. Seule une attaque chimique sur coupe métallographique révèle la périphérie des particules mais aussi simultanément les joints de grains internes à la particule. Cela rend difficile (mais pas impossible) un examen des morphologies des microstructures cold spray. Dans le cas de dépôts très compacts obtenus avec de l'hélium propulseur par exemple, même avec une attaque chimique, il est parfois difficile de distinguer les frontières des grains internes avec celles des particules. Par ailleurs, un beurrage au polissage peut masquer les pores fins. De surcroît, la présence éventuelle de pores isolés de taille importante reste à vérifier pour discuter de l'homogénéité à grande échelle de ces dépôts les plus denses possibles. Dans le cas de composites métal-céramique projetés par cold spray, on peut facilement observer les renforts (Figure 50) en microscopie optique ou en MEB. Il est cependant plus délicat d'apprécier comment la poudre de renfort s'insère. C'est pour toutes ces raisons que l'on a entamé une étude non destructive par tomographie sur métaux purs cold spray ou composites par co-projection cold spray.

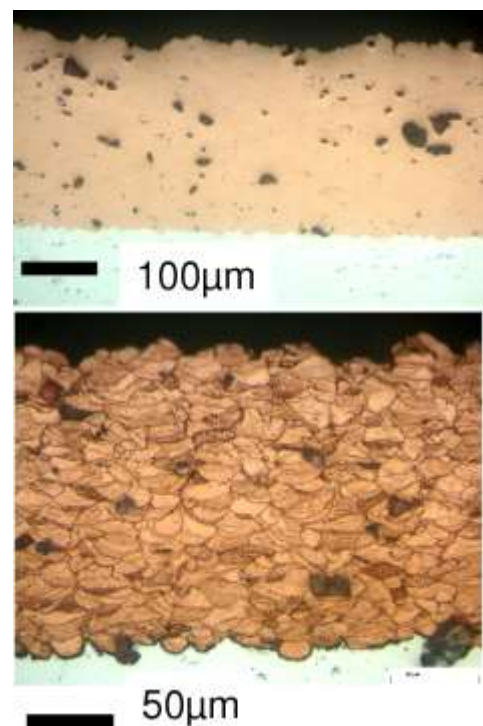


Figure 50 : Dépôt cold spray Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (poudre 10%pds) : brut de polissage (haut), attaque chimique (bas), [TH16]

A travers différents cas d'étude pour lesquels la tomographie en laboratoire ou au synchrotron ESRF a été employée, on introduit des aspects morphologiques jugés utiles associés aux microstructures des dépôts cold spray notamment la porosité, la morphologie des particules dans le dépôt et la distribution des renforts dans le cas de la co-projection.

#### 4.2.2.1. Morphologie des pores de dépôts cold spray

Les dépôts de métaux par cold spray peuvent présenter des pores de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . Par métallographie, le beurrage va minimiser la présence de pores fins tandis que des dépôts plus poreux peuvent subir de l'arrachement qui peut augmenter artificiellement le taux de porosité observé.

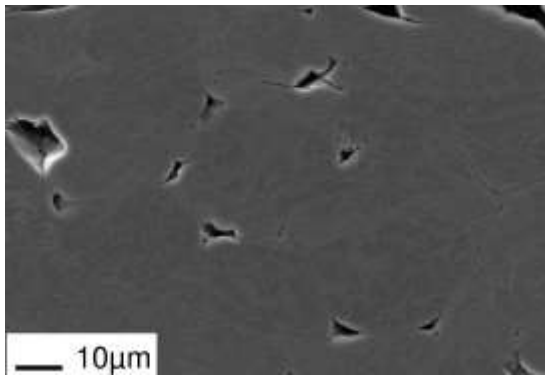


Figure 51 : Vue MEB d'un dépôt d'Al cold spray, [RICL20]

En tomographie, c'est la résolution spatiale associée à la collimation du faisceau et à la résolution du capteur qui va conditionner la finesse de l'examen de la porosité. Même si le tomographe à l'ESRF ne peut atteindre la résolution du MEB, on a montré que l'emploi du rayonnement synchrotron à haute définition sur la ligne 19 de l'ESRF révèle des pores très fins de l'ordre du micromètre qui ne sont pas détectables par des tomographes de laboratoires. Cela s'opère au détriment de la taille du volume analysé qui est beaucoup plus réduite pour l'ESRF (5 fois plus grande pour un tomographe de laboratoire mais de résolution numérique de l'ordre de  $5\text{-}10\mu\text{m}/\text{px}$  contre  $0.28\mu\text{m}/\text{px}$  pour le synchrotron). Une attaque chimique peut aider mais est limitée à une observation 2D (Figure 51). Surtout, par tomographie on montre bien que deux vides disjoints localisés à proximité dans un plan de coupe sont souvent connectés entre eux. La forme des pores issus de cold spray est plutôt filaire car les manques de matière épousent les bords de plusieurs particules. De petits pores apparaissant isolés sur une coupe peuvent finalement être

jointés dans une autre coupe. Ceci est bien illustré sur les vues de la Figure 52 qui montre le même pore dans deux plans de coupe tomographique différents espacés chacun de  $10\mu\text{m}$ .

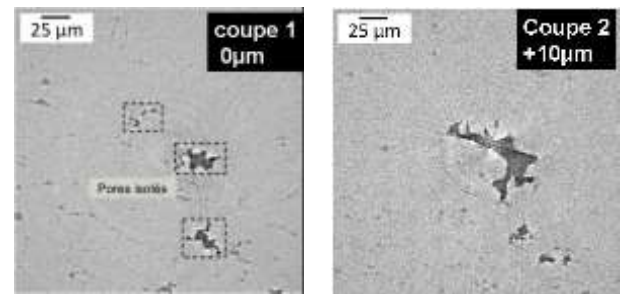


Figure 52 : Images tomographiques espacées de  $10\mu\text{m}$  (ESRF-ID19@ 60keV) d'un pore de dépôt cold spray d'Ag, [TH11]

Grâce à la tomographie, on montre cependant que l'on peut réaliser des dépôts ultra denses par cold spray dans le cas de l'argent avec de l'azote propulseur en sélectionnant une taille et une morphologie de poudre adaptée (poudre  $[-35+25\mu\text{m}]$  irrégulière). Même lorsque la visualisation 3D des pores semble montrer à l'observateur des dépôts très poreux, cela concerne en réalité toujours des domaines faibles de la porosité, soit environ toujours de l'ordre de 1%. Ceci est bien illustré sur la Figure 53. D'ailleurs un des challenges à relever en cold spray serait la réalisation de dépôts très poreux avec une tenue mécanique suffisante.

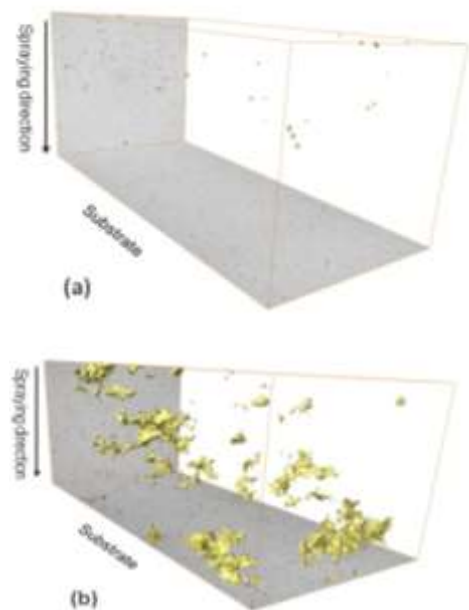


Figure 53 : Vues 3D ( $252\times252\times573\mu\text{m}^3$ ) pores dans cold spray d'argent (a) 0,004%  $[-35+25\mu\text{m}]$ , (b) 0,56%  $[-75+38\mu\text{m}]$ , [RICL19]

Dans l'exemple de la Figure 53, si l'on classe la taille des pores (donc en les considérant abusivement sphériques) on mesure que 80% des pores sont plus petits que 2  $\mu\text{m}$  dans le cas le plus dense. Le dépôt plus poreux présente quand à lui des pores fins en nombre mais aussi quelques pores gros (~50  $\mu\text{m}$ ) qui confèrent à ce dépôt son niveau global « élevé » de porosité. On retrouve un résultat presque généralisé en cold spray lié à l'emploi de poudre fine pour l'obtention de dépôts denses. Les pores submicroniques ne sont pas détectés par tomographie. Ils correspondraient plutôt à des défauts de contacts inter-particules qui ont été déjà détectés par des techniques de MET menées pour les études poussées d'interfaces associées à l'étude des dépôts cold spray.

#### 4.2.2.2. Dispersion de renforts fins de dépôts cold spray composites

L'analyse par tomographie de volumes biphasés obtenus en cold spray permet de renseigner avec richesse une approche morphologique de dépôts composites cold spray co-projetés. Les renforts sont facilement isolés si les numéros atomiques des constituants sont suffisamment éloignés. C'est le cas d'exemple de Ag/SnO<sub>2</sub>. On voit sur la Figure 54 que des zones plus ou moins riches en renforts sont visualisées dans un large volume traité (cas A : poudre [-35+25]  $\mu\text{m}$ ). De même il existe des zones d'amas très gros à partir des renforts fins de SnO<sub>2</sub> (cas B : poudre [-75+38]  $\mu\text{m}$ ). Le cas C (poudre [-35+25]  $\mu\text{m}$  + Ag/SnO<sub>2</sub> CVD) en revanche est assez marquant en comparaison des deux autres au sujet du taux massique de renforts qui peu être atteint et mesuré par tomographie : 5,48% (8% environ dans la poudre initiale). Cela démontre à nouveau le bénéfice très important des poudres enrobées pour la co-projection par cold spray. Sur les courbes granulométriques à droite de la Figure 54, on établit en comparant avec la poudre fine SnO<sub>2</sub> initiale que même les particules les plus fines sont bien incorporées dans les dépôts. Dans ce cas précis on attribue ce comportement à l'irrégularité morphologique de la

poudre d'argent qui favorise les agrégats autour de ces aspérités par rapport à une poudre bien sphérique par exemple. On retrouve aussi des amas allant jusque 25  $\mu\text{m}$  dans tous les dépôts qui sont liés sûrement également aux caractéristiques morphologiques du bi-mélange de poudre initiale.

#### 4.2.3. *Morphologie 3D de particules cold spray d'aluminium*

La maîtrise de composite métal-céramique passe également par la connaissance des caractéristiques morphologiques de la matrice qui s'apparente au dépôt du métal seul. En ce sens, le développement d'outil d'analyse morphologique des dépôts cold spray peut apporter des indications susceptibles d'étendre les voies d'optimisation du procédé et d'améliorer la compréhension des propriétés du matériau cold spray. Ces données microstructurales sont encore peu étudiées en 2D et à fortiori en 3D et les grandeurs à associer encore mal définies. Il est difficile actuellement

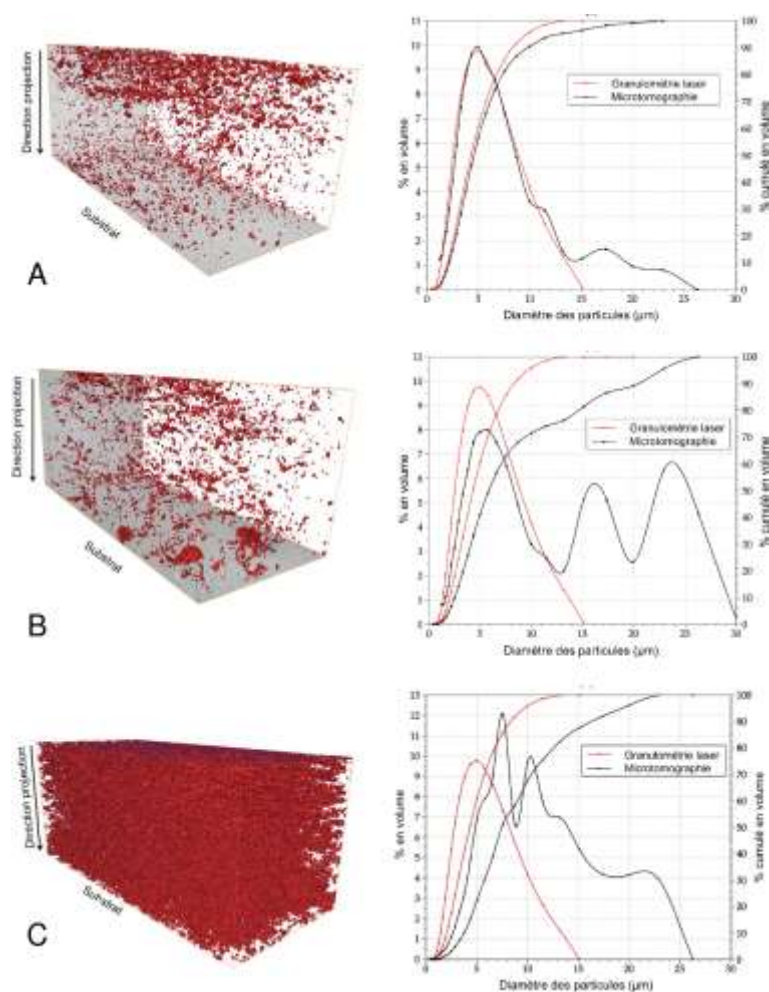


Figure 54 : Gauche : Vues 3D (252×252×573  $\mu\text{m}^3$ ) Ag/SnO<sub>2</sub> : (A) : 1,21, (B) : 0,75, (C) 5,48 (%pds) ; Droite : distributions granulométriques laser (rouge) ou par tomographie (noir) correspondantes, [TH11]



par exemple de définir un degré d'étalement comme en plasma.

Le cas de l'aluminium par cold spray est intéressant car c'est un matériau léger qui permet d'analyser de très grands volumes par tomographie à l'ESRF (échantillon de section 1,5mm pour Al contre 0,3mm pour Ag par exemple). Par ailleurs, on sait pratiquer une corrosion chimique par le gallium à chaud afin de révéler des contrastes d'imagerie X aux joints de grains par les produits de la corrosion. Un exemple d'un volume d'images tomographiques reconstituées brutes est donné dans la Figure 55.

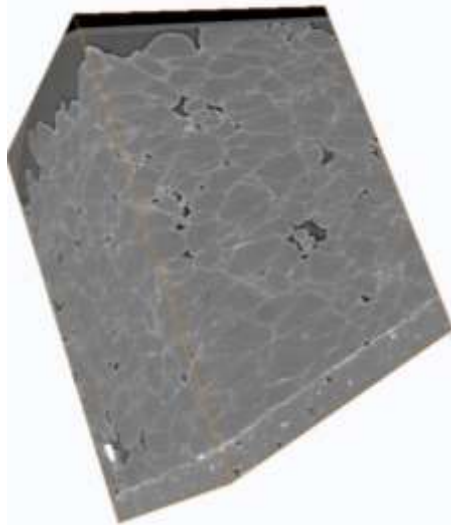


Figure 55 : Image tomographique avec rendu 3D d'un dépôt cold spray Al + attaque Ga ( $175 \times 280 \times 280 \mu\text{m}^3$ ), [RICL19]

On observe nettement les contours des particules d'aluminium grâce à la corrosion du gallium et de façon assez inattendue on remarque par contre que les joints de grains ne sont pas ou peu atteints. Malheureusement comme dans beaucoup de cas, la segmentation des particules sur une image, si elle se fait bien à l'œil pour une observation qualitative ou des mesures manuelles, est par contre très délicate par analyse d'image 2D et par conséquent 3D. Or, si l'on veut capitaliser la grande quantité d'informations contenues dans

ces blocs, il faut envisager une segmentation 3D automatisée par des outils de morphologie mathématique. Des travaux originaux ont été menés en ce sens en collaboration avec le Centre de Morphologie Mathématique de MINES ParisTech à Fontainebleau et l'équipe du Centre de Morphologie Mathématiques du Professeur D. Jeulin.

#### 4.2.3.1. Segmentation 3D

Deux algorithmes ont été développés pour segmenter en 3D les images tomographiques : un algorithme multi-échelle et un algorithme par « watershed » stochastique. La segmentation finale est une combinaison de ces deux segmentations. La routine de segmentation multi-échelle est décrite dans le schéma de la Figure 56. Il s'agit d'une méthode basée sur des itérations successives et l'union de « watersheds 3D ». Les marqueurs des particules sont déterminés par seuillage et subissent des érosions itératives pour segmenter les particules de toutes tailles (approche multi-échelle). A partir de 10 itérations, on constate que le volume d'image est sur-segmenté mais toutes les frontières réelles sont bien marquées (Figure 56). Aussi, l'intérieur des grains, dont certains présentent un voile marbré dû au gallium sur les images, est épargné par la sur-segmentation numérique. On voit que beaucoup des « faux contours » sont des plans rectilignes perpendiculaires au substrat.

La segmentation stochastique est basée également sur un algorithme « watershed » orienté par le biais de marqueurs aléatoires sous forme de lignes parallèles au substrat. Il s'agit d'éliminer surtout les faux contours perpendiculaires au substrat. Indirectement cet algorithme rend compte d'une

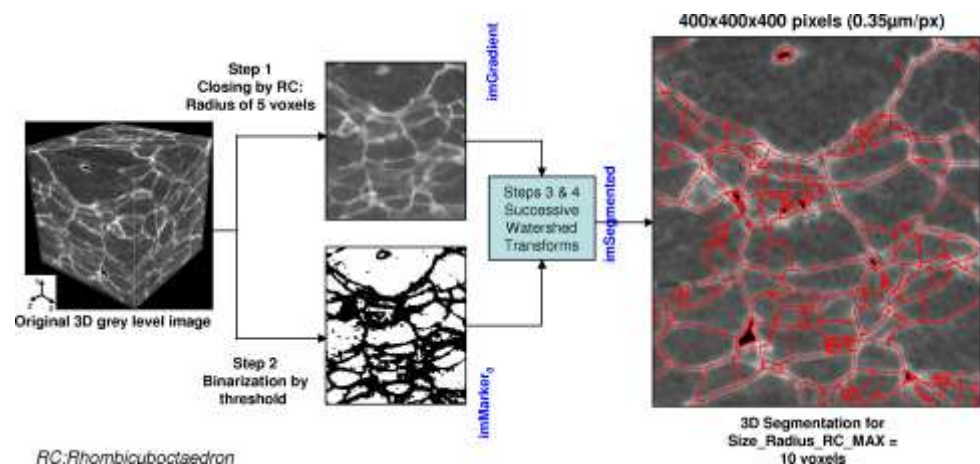


Figure 56 : Algorithme multi-échelle de segmentation 3D [RICL19]

anisotropie de déformation des particules du dépôt dans la direction de projection. Pour chaque tirage on effectue la segmentation watershed et l'ensemble de ces segmentations est sommé pour calculer une fonction de la densité de probabilité des contours. On procède de manière itérative, avec arrêt sur la base des données granulométriques concernant la poudre, dont on suppose qu'elles sont reprises dans le dépôt. Cette hypothèse est raisonnablement fondée car le procédé cold spray conserve le volume des particules pendant le procédé (sauf micro-éjection de matière). Cette segmentation stochastique conduit également à une sur-segmentation mais les contours erronés sont différents. Une fusion des petites particules segmentées obtenues selon les deux algorithmes est faite sur la base d'une borne supérieure qui est associée au volume des particules qui se chevauchent dans chaque segmentation. Les frontières internes d'un volume fusionné sont ensuite éliminées pour conduire à la segmentation finale que l'on donne sur la Figure 57. Dans le volume 3D il subsiste très peu de mauvais contours. On isole alors chaque particule pour entamer une analyse morphologique

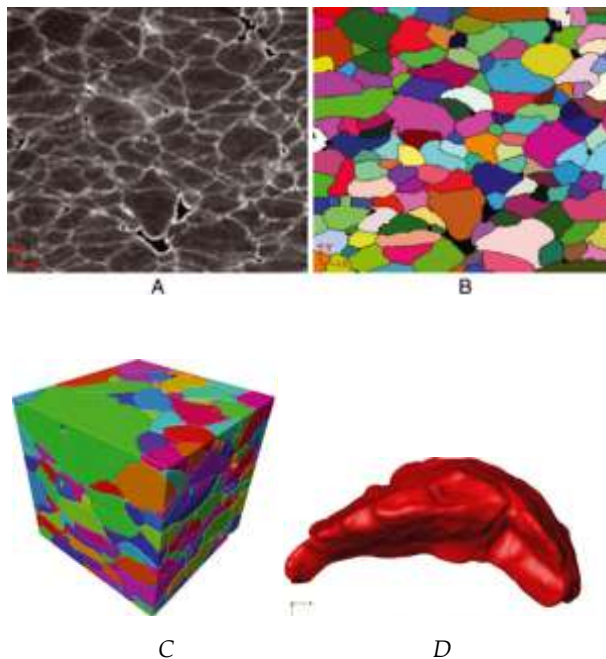


Figure 57 : Image brute (A), segmentation finale (B), bloc 3D dépôt segmenté (C), particule cold spray (D), [RICL27]

#### 4.2.3.2. Indice d'imbrication 3D

Pour une première utilisation des informations que peut livrer la segmentation 3D nous avons défini la notion d'imbrication des particules. Il s'agit d'évaluer une imbrication  $I$  à partir des contours des particules. Le calcul de l'imbrication  $I$  d'une particule A dans la direction (x) est fait

par comptage du nombre de points d'entrée et de sortie de lignes parallèles à (x),  $I_x(A)$  qui est rapporté au nombre de point d'entrée dans la ligne du contour projeté perpendiculairement  $FI_x(A)$ . On utilise l'expression normalisée suivante  $1-(FI_x(A)/I_x(A))$  pour estimer un coefficient d'imbrication. Ceci est bien illustré pour deux particules A et B dans la Figure 58. L'imbrication de la particule A dans la direction X est nulle. Cette particule A est donc non imbriquée dans la direction X tandis que la particule B a une imbrication de 1/3.

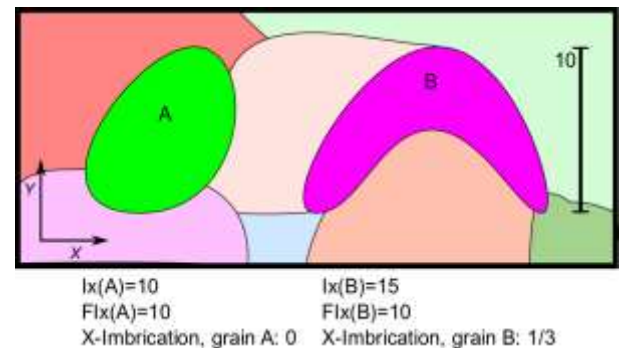


Figure 58 : Définition de l'imbrication morphologique de particules, [RICL27]

Ce type d'analyse permet d'observer une imbrication beaucoup moins élevée des particules dans la direction de projection (Y) (résultat de la Figure 59 pour un volume de  $185,5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$ ).

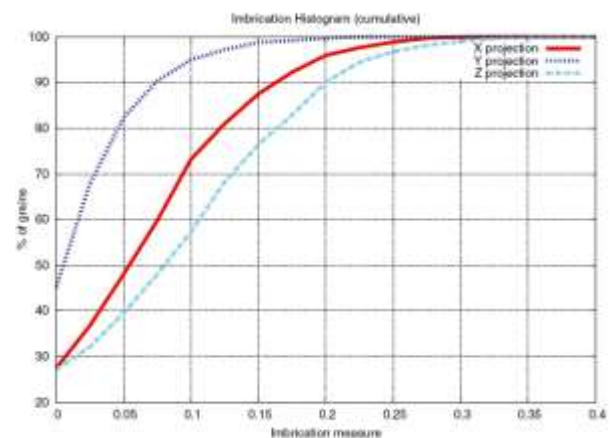


Figure 59 : Histogramme cumulé des imbrications de particules cold spray d'aluminium, [RICL27]

On envisage d'employer ce type de données morphologiques pour nourrir des modèles d'empilement de matière pour la simulation de microstructures et d'interfaces cold spray. L'aluminium, grâce à sa réactivité avec le gallium pourrait avantageusement servir de matériau école. Il est envisagé par exemple d'examiner l'imbrication de dépôts cold spray avec des poudres bimodales pour la réalisation de

structure cold spray à porosité contrôlée. Cela pourrait avoir un intérêt pour les dépôts d'abradables par exemple.

### 4.3. Caractéristiques et propriétés mécaniques en relation avec la microstructure

[TH4, TH5, TH9, TH11, TH14, RICL6, RICL15, RICL26, RC2]

Dans cette thématique, on aborde les aspects mécaniques essentiellement à travers la notion de dureté et la détermination du module d'élasticité en fonction de la nature composite des dépôts projetés à base de céramiques (céramique seule ou composite métal-céramique). La ténacité de ces dépôts, accessible par des mesures de dureté ou des essais sur éprouvettes spéciales [41] n'a pas été étudiée sur nos différents matériaux repris dans cette section. C'est une lacune qu'il faudrait combler pour étoffer l'aspect endommagement-fissuration sous-jacent à la mesure de ténacité. En revanche, des mesures de module d'élasticité en traction sur dépôt autoportant restituent malgré tout des informations quand à l'endommagement (limite élasticité, limite à rupture, faciès de rupture) en chargement mécanique de traction ou flexion. L'aspect des contraintes résiduelles et gradients associés des dépôts à base de céramiques n'a pas été traité sur les matériaux concernés par la thématique. C'est une donnée très importante pour la connaissance complète de l'état mécanique du dépôt. Elle a été abordée récemment par le biais d'études de la fissuration interfaciale des barrières thermiques pour lesquelles la mise en place d'essais par la méthode du trou incrémental est en cours, en collaboration avec G. Montay (LASMIS-UTT).

Les mesures de dureté par microindentation sont simples à mettre en œuvre et elles permettent un retour direct sur la cohésion de la matière intégrant plusieurs lamelles. En ce sens, la microdureté est plus représentative de la structure composite en volume même si elle est sensible à l'hétérogénéité des zones ou à l'anisotropie des propriétés. Par ailleurs, c'est une grandeur mécanique qui est souvent mise en avant dans le domaine du frottement et de l'usure. Pour se rapprocher des caractéristiques relatives à la lamelle dans le dépôt, on utilise plutôt la

nanoidentation dont on montre l'intérêt pour des dépôts composites ou multiphasés. En effet, la méthodologie d'expérience consiste à pointer chacune des zones d'intérêt du dépôt pour remonter à des données mécaniques intrinsèques. Indirectement, l'emploi de cette technique permet l'identification et la localisation de phases à l'échelle de la lamelle voire différentes zones à l'intérieur d'une lamelle. C'est un outil riche pour l'étude des dépôts composites. De l'approche locale sous-jacente aux mesures de nanodureté, on essaye de remonter à des propriétés macroscopiques par l'entremise de simulations numériques basées sur les microstructures composites réelles.

#### 4.3.1. Céramique poreuse monophasée

##### 4.3.1.1. Mesures de microdureté et nanodureté

Une mesure de la microdureté sur de l'alumine obtenue par CAPS (Figure 60) permet de discuter de la cohérence de la matière. Cette cohérence du dépôt est directement reliée au contact entre les lamelles et au degré d'endommagement par fissuration. On montre que l'amélioration du contact entre lamelles est en relation directe avec la chaleur reçue par le dépôt en formation. Même si un apport élevé de chaleur à la fois pour bien fondre la poudre et chauffer le dépôt s'effectue au détriment des fissures intra-lamellaires après refroidissement, l'augmentation de dureté est bien avérée pour un dépôt pour lequel la distance de projection décroît. C'est ce que démontre le diagramme de la Figure 60.

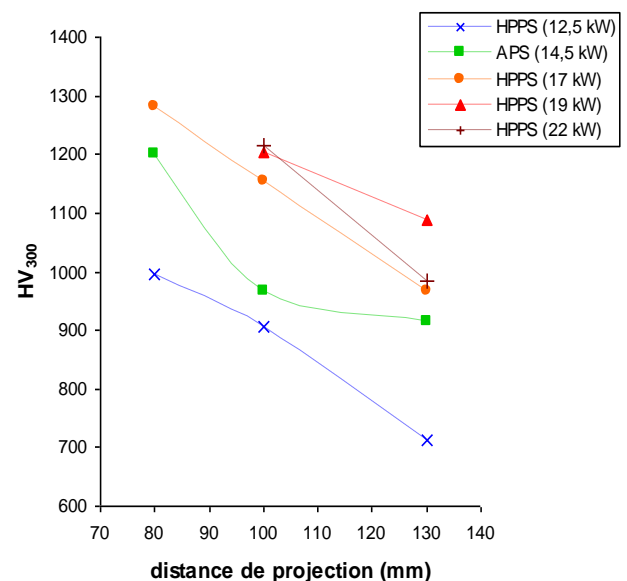


Figure 60 : Evolution de la microdureté  $HV_{0,3}$  de dépôts d'alumine par CAPS, [TH5]



De surcroît, plus le plasma (APS et HPPS) est doté d'une enthalpie élevée (au travers de la puissance utile), plus la dureté est élevée donc plus dense et plus cohérent est le dépôt céramique. Par cette mesure simple de microdureté, on constate une capacité de faire varier une caractéristique mécanique en relation à la présence de pores et fissures dont on a su faire varier la teneur et la nature par l'emploi du procédé HPPS.

Si l'on souhaite s'affranchir des défauts dans le dépôt pour la mesure de la dureté intrinsèque de la matière projetée, il faut envisager des mesures de nanoindentation. Dans le cas d'un dépôt APS d'alumine, on montre, grâce à cette technique fine, que la matrice d'alumine  $\gamma$  dans le dépôt présente une dureté et un module de Young (non réduit) différent de la phase  $\alpha$  de la poudre initiale que l'on mesure sur une particule infondue (Tableau 7). De plus, ces grandeurs varient selon que l'indentation est parallèle ou perpendiculaire à la lamelle ; respectivement sur la surface ou la tranche du dépôt. Ceci traduit une anisotropie des caractéristiques mécaniques à l'échelle de la lamelle que l'on va retrouver à l'échelle du dépôt.

Phase $\text{Al}_2\text{O}_3$	Particule infondue	Lamelle étalée
$E_{\text{surface}}$	256±25 GPa	194±19 GPa
$H_{\text{surface}}$	22±3 GPa	18±22 GPa
$E_{\text{tranche}}$	270±28 GPa	224±22 GPa
$H_{\text{tranche}}$	13±1 GPa	13±1 GPa

Tableau 7 :  $E$ ,  $H$  par nanoindentation sur dépôt d'alumine, [TH10]

#### 4.3.1.2. Module d'élasticité de l'alumine $\gamma$ plasma par éléments finis

On peut calculer un module d'élasticité macroscopique dans une direction donnée à partir d'un essai de traction simulé sur un maillage 2D construit par la méthode OOF sur une microstructure composite poreuse réelle et jugée représentative. Il faut cependant introduire le module d'élasticité et l'anisotropie des propriétés de l'alumine  $\gamma$  que l'on considère comme la matrice. Pour ce faire une démarche purement numérique par éléments finis est proposée (Figure 61) [42]. A partir des constantes de Voigt anisotropes du monocristal d'alumine  $\gamma$  de symétrie cubique ( $C_{11}=319$  GPa,  $C_{12}=153$  GPa et  $C_{44}=163$  GPa) on réalise un maillage d'un agrégat

multi-grains colonnaires à partir d'une mosaïque aléatoire de Voronoï planaire dont les contours sont étirés dans une direction perpendiculaire afin de réaliser un volume extrudé. Dans le volume d'alumine constitué de cet agrégat polycristallin, on oriente 30% des grains selon la direction de projection (plan (100) perpendiculaire à la direction 2), les autres grains étant orientés aléatoirement en réalisant un tirage. Pour 50 grains et 20 tirages effectués on voit que la dispersion sur le calcul du module est très faible ce qui permet de choisir le VER (volume élémentaire représentatif) correspondant pour ces 50 grains.

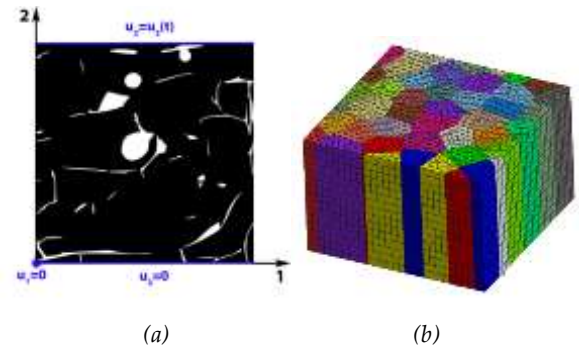


Figure 61 : Méthode numérique de détermination du module d'élasticité : (a) : maillage 2D d'une microstructure poreuse, (b) : Agrégat polycristallin d'alumine  $\gamma$

Avec des conditions aux limites assurant une déformation homogène au contour (mode KUBC : Kinematic Uniform Boundary Condition), les modules d'élasticité  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  sont calculés sur un agrégat dense (pas de porosité). Les indices 1 et 2 correspondent aux deux directions transverses à l'orientation des colonnes des grains tandis que l'indice 3 est relatif à la direction parallèle à celle-ci. Ces modules d'élasticité calculés peuvent être comparés aux modules d'élasticité obtenus par nanoindentation du Tableau 7 (Figure 62). Numériquement, on retrouve bien l'anisotropie de la structure lamellaire avec abaissement du module d'élasticité dans le sens de projection. Cependant l'écart entre les valeurs calculées ou mesurées reste significatif. L'approche mécanique par éléments finis (code Zébulon) par homogénéisation d'agrégat peut être améliorée. C'est une voie très intéressante pour des calculs mécaniques rendus possibles à l'échelle de la lamelle isolée par cette méthode numérique qui peut être avantageusement étayée par la nanoindentation.

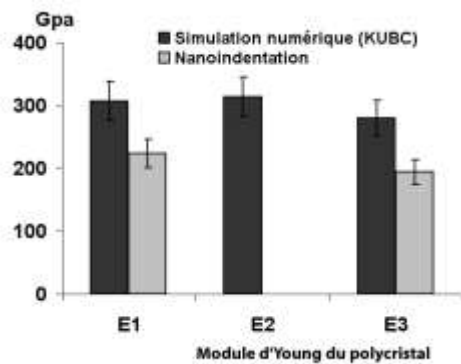


Figure 62 : Comparaison des modules d'élasticité de l'alumine  $\gamma$  (méthode numérique des agrégats vs. nanoindentation), [TH10]

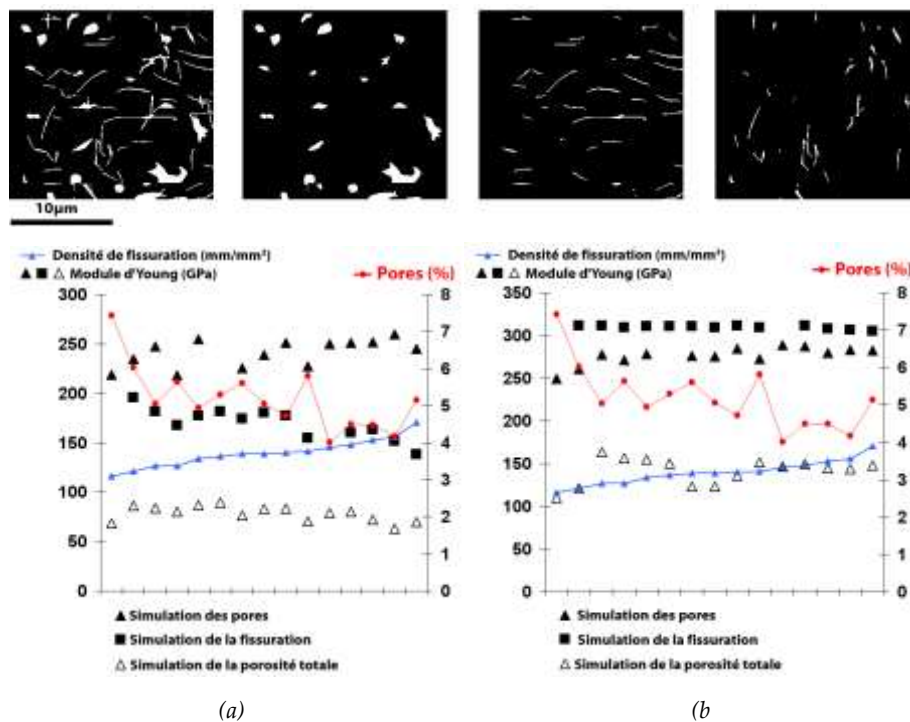


Figure 63: Modules d'élasticité selon la porosité totale, les pores ou les fissures (intra- et inter- lamellaires confondues) pour la direction parallèle (a) ou transverse (b) par rapport à la direction de projection

Nous avons tenté d'utiliser ces données pour le calcul des modules sur un volume de matière poreuse tel que décrit sur la Figure 61-a. Une étude paramétrique permet de calculer des modules dans la direction de projection et perpendiculairement à celle-ci selon la nature des défauts : pores ou fissures comme cela est montré dans la Figure 63 pour quatorze zones carrées, microstructures issues d'images MEB seuillées et binarisées puis ordonnées par la densité de fissures croissante. Dans la Figure 63 (haut) est présenté un exemple d'une zone d'acquisition puis des différents éléments morphologiques discriminés.

Ainsi, dans la direction de projection (a) ce sont

les fissures qui influent plus sur le comportement d'élasticité tandis qu'au contraire le module de Young est plus affecté par la présence des pores. Par ce calcul, pour une plage de porosités totales de 4 à 8%, le module de Young est compris entre 70 GPa et 80 GPa dans la direction de projection et entre 130 GPa et 145 GPa dans la direction transversale. Expérimentalement (essais de traction sur dépôt fin autoportant), le module mesuré par extensométrie est de  $111 \pm 12$  GPa. L'ordre de grandeur est bien respecté bien que le dépôt ait été relaxé pour les besoins de l'essai (enlèvement du substrat). Le calcul par éléments finis du module d'élasticité ne tient pas compte de

la connectivité des pores en 3D. En 2D cependant, on pourrait reprendre ce type de calcul basé sur la connaissance de la morphologie des microstructures pour des cas où l'on a constaté des différences de l'état mécanique en fonction de la distribution des phases. Cela pourrait être le cas d'un mélange biphasé lamellaire comme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ou encore d'une alumine pure imprégnée par une résine ou même des dépôts multiphasés céramiques comme l'hydroxyapatite.

A plus long terme, l'utilisation de critères de fissuration (type critère d'énergie de Griffith)

pourrait être adjointe à ces calculs sur microstructures réelles en 2D puis en 3D selon les capacités des calculateurs et la capacité de décrire la porosité réelle ou simulée en 3D.

#### 4.3.2. Céramique poreuse polyphasée

Dans le cas de l'hydroxyapatite par CAPS, les dépôts réalisés en IPS et HPPS ont une structure composite d'une céramique polyphasée constituée des différentes phases issues de la décomposition thermique de HAP (cf. §3.3.3 p59). Les mesures de microdureté sur dépôts bruts de projection montrent un état mécanique de cohésion peu différencié selon les conditions CAPS (Tableau 8).

On note une légère tendance pour les conditions à plus haute pression CAPS qui donnent les duretés les plus élevées. Le dépôt IPS qui est le plus poreux (cf. Tableau 3 p60) donne la dureté la plus faible. Il semble bien que la présence de la phase amorphe obtenue en surpression participe bien à une meilleure cohésion mécanique de la matière. Les données sur la ténacité manquent pour conclure sur l'état mécanique selon le taux de phase amorphe. On s'attend cependant à des différences de propriétés mécaniques et de contraintes résiduelles entre les phases. Des mesures de nanodureté seraient judicieuses pour étudier l'effet composite associé à chacune des phases au sein du dépôt. Une façon indirecte de démontrer l'influence de la nature multiphasée sur l'état mécanique consiste à pratiquer un post-traitement au four (800°C/1h/air) afin de recristalliser, homogénéiser et consolider les dépôts d'hydroxyapatite par CAPS. Malgré la présence de nombreuses fissures de relaxation dans les dépôts post-traités qui conduisent à une dispersion accrue des mesures de dureté, on note une augmentation notable de la dureté mesurée (Tableau 8).

	VH as-sprayed	VH HT-coatings
100 kPa-SDHA	176 +/- 40	222 +/- 70
150 kPa-SDHA	244 +/- 40	335 +/- 70
200 kPa-SDHA	235 +/- 30	372 +/- 60
250 kPa-SDHA	275 +/- 40	286 +/- 60
100 kPa-SHA	243 +/- 40	317 +/- 70
150 kPa-SHA	251 +/- 50	320 +/- 60
200 kPa-SHA	262 +/- 30	290 +/- 80

Tableau 8 : Dureté  $HV_{0.1}$  sur dépôt HAP par CAPS bruts de projection ou post-traités poudres SDHA et SHA), [TH4]

Par ailleurs, l'analyse des phases de tous les dépôts post-traités montre que la phase hydroxyapatite pure a été complètement restaurée. On a donc dans ce cas un retour sur la microdureté d'une céramique monophasée poreuse (surtout microfissurée).

#### 4.3.3. Céramique poreuse imprégnée

L'état mécanique d'un dépôt plasma poreux de céramique imprégné évolue significativement du fait de la présence de la résine dans les pores et les fissures. Un indice de ce phénomène, qui est un peu inattendu étant donné les faibles propriétés mécaniques de l'imprégnant polymérique, nous a été donné par de simples mesures de microdureté sur des dépôts d'hydroxyapatite par CAPS (Figure 64).

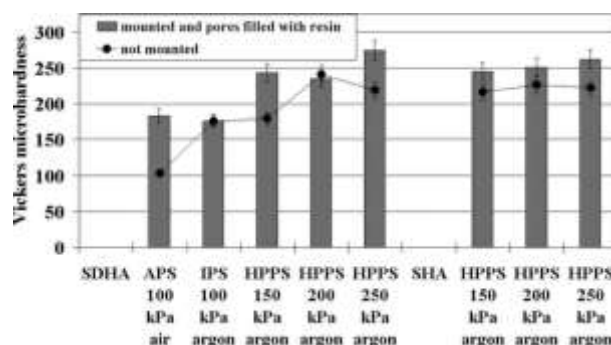


Figure 64 : Microdureté ( $HV_{0.1}$ ) avec et sans imprégnation par résine époxyde, [RICL6]

Ces résultats jugés reproductibles (également sur d'autres céramiques par projection plasma) incitent à considérer plus avant le rôle de la résine d'enrobage sur le comportement élastique de la matière céramique projetée par plasma. On compare l'imprégnation par différentes résines et l'apport d'un passage sous vide avant imprégnation sur un dépôt épais  $Al_2O_3-TiO_2$  (13%) (1mm) autoportant obtenu par plasma-formage (coll. CEA le Ripault). L'emploi d'une simple cloche à vide primaire permet une imprégnation complète sur l'épaisseur (cf. 3.4.4.1 p70) des échantillons qui sont soumis à un essai de flexion 3 points (avec cyclage à 50% de déformation par rapport à la limite en rupture), Figure 65.

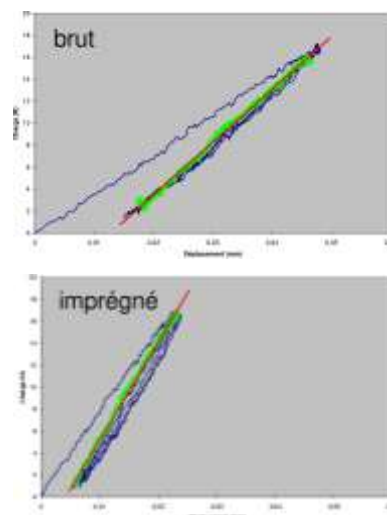


Figure 65 : Courbes charge-déplacement en flexion 3 points sur dépôt plasma  $Al_2O_3-TiO_2$ -13% autoportant, [RC2]

Si on relève les modules d'élasticité à partir des courbes (Figure 66), on constate déjà que la valeur pour  $Al_2O_3-TiO_2$  (13%) à l'état brut de projection d'un dépôt épais autoportant est deux fois plus faible que celui de l'alumine pure obtenu sur dépôt fin pour un niveau de porosité équivalent (cf. 4.3.1.2 p83). C'est l'apport de la seconde phase  $TiO_2$  et ses composés définies qui influence de manière prépondérante le comportement

élastique global du dépôt. Mais surtout le module de Young est doublé lorsque la résine imprègne uniformément la structure, Figure 66.

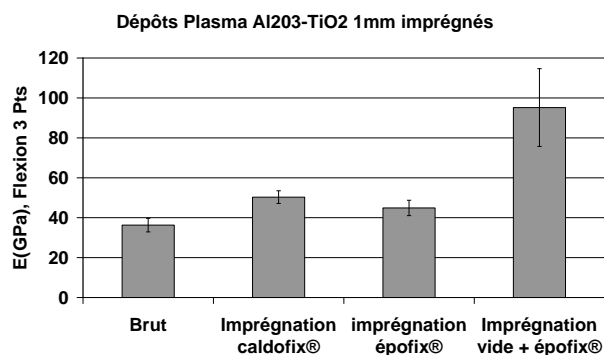


Figure 66 : Modules d'Young par flexion 3 points, [RC2]

On montre donc un effet composite par le mélange de deux matériaux ; l'un céramique et l'autre polymère, opéré par l'intermédiaire d'un réseau architecturé de microfissures. La céramique est donc rigidifiée par un matériau mou (les limites en rupture sont en revanche inchangées). Il serait intéressant d'étudier plus avant ce type de composite en modifiant éventuellement la nature de l'empilement (porosité contrôlée) et la nature du matériau imprégnant (polymère absorbant au choc ou cicatrisant par ex.).

#### 4.3.4. Composite métal-céramique à renforts dispersés

##### 4.3.4.1. Par projection plasma réactive

Si l'on prend deux dépôts Ti/TiN obtenus par projection plasma réactive (cf. 3.3.4.2 p61), on obtient les caractéristiques de microdureté présentées dans le Tableau 9. Bien que la porosité soit plus élevée dans le dépôt en surpression d'azote, il y a une augmentation notable de la microdureté globale du composite Ti/TiN que l'on associe au taux de TiN synthétisé en plasma réactif. Il y a bien un effet composite (TA6V massif =340HV) proportionnel au taux de TiN.

CAPS	Porosité	TiN pic (200)	HV <sub>0,3</sub>
RPS 100kPa N <sub>2</sub>	1,0% ± 0,2	0,58 u.a.	569 ± 85
HRPS 200kPa N <sub>2</sub>	8,2% ± 1,1	0,86 u.a.	798 ± 40

Tableau 9 : Caractéristiques de dépôts composites Ti/TiN RPS et HRPS, [TH9]

Il reste à évaluer la nature de l'influence des zones de renforts quand elles sont en présence de lamelles riches en dendrites de TiN ou de nano-précipités de TiN par rapport aux lamelles constituées uniquement de la phase initiale  $\alpha$ -Ti alliée. La nanoindentation combinée à la microscopie AFM offre la possibilité de localiser

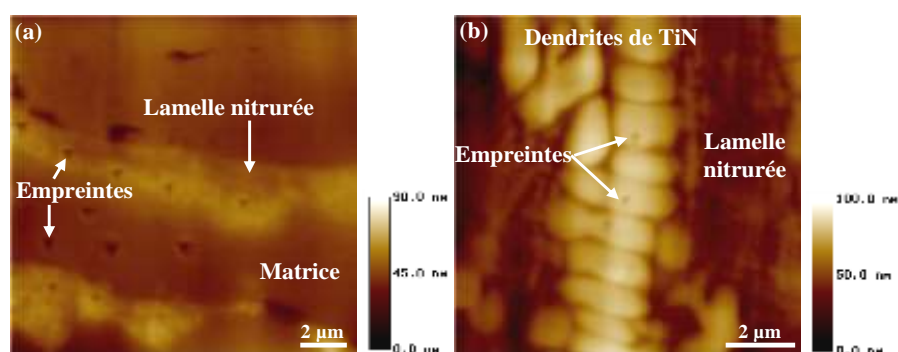


Figure 67 : Images AFM de dépôts Ti/TiN nanoindentés : (a) lamelles nitrurées et matrice TA6V ; (b) lamelle nitrurée avec dendrites TiN, [TH9]

ces phases sur coupe. Il faut faire un repérage préalable en optique ou au MEB des zones à nanoindenter (Figure 67).

Les contrastes topographiques permettent d'isoler les lamelles plus ou moins saillantes selon leurs réponses au polissage. Les nanoindents inférieurs à 1µm<sup>2</sup> permettent de pratiquer des mesures dans l'épaisseur d'une lamelle (nitrurée ou non nitrurée) ou sur un bras d'une dendrite facilement reconnaissable. Les grandeurs mécaniques issues de l'analyse des courbes de chargement-déchargement H et E sont données dans le Tableau 10.

Les valeurs de nanodureté des lamelles sans précipités sont représentatives de celles de la microdureté pour l'ensemble du dépôt RPS. Dans ce cas, la dureté de la matrice sans nanoprecipité mais surement enrichie en azote dissous gouverne la dureté globale. On constate cependant que cette dureté de la matrice est supérieure à celle du TA6V seul. Bien que les lamelles contenant des nano-précipités soient très dures (valeur intermédiaire entre les deux autres), leur contribution paraît limitée sur la dureté globale. Il



semble donc que la contribution de dendrites de TiN assez grosses soit nécessaire pour faire croître significativement la dureté macroscopique du dépôt. On reste loin cependant de la valeur de dureté de TiN (obtenue sur les dendrites).

CAPS	Lamelle TA6V	H (GPa)	E* (GPa)
RPS	sans précipités TiN	5,9±0,3	240±12,0
	nano-précipités TiN	12,9±0,7	260±9,1
HPRPS	sans précipités TiN	6,1±0,3	223±13,0
	nano-précipités TiN	11,5±1,0	297±13,0
	dendrites de TiN	18,1±2,3	310±18,2

\*v=0,3

Tableau 10 : mesures de H et E de dépôts Ti/TiN par CAPS, [TH9]

On a constaté cependant que la présence de larges zones de TiN dendritique pouvait fragiliser le dépôt (présence de fissures). Ainsi on s'attend à plus de ténacité d'un dépôt avec des nano-précipités. L'enjeu technologique d'optimisation des conditions CAPS consisterait alors à rendre les dépôts Ti/TiN homogènes et riches en nano-précipités de TiN en limitant la présence de dendrites de TiN. Dans le cas de TA6V, il faudrait par ailleurs limiter la perte d'Al en choisissant une poudre mieux adaptée.

#### 4.3.4.2. Par projection cold spray

On voit l'intérêt de la nanodureté combinée à l'AFM pour l'identification des phases dures à l'échelle de la particule ou internes à la particule. Cela permettrait également de montrer à travers des mesures de nanodureté dans la matrice comment celle-ci affecte la dureté globale car il est probable que les dépôts durs de type cermet tirent également leur dureté élevée, qui est recherchée, de la dureté du liant. On met en évidence indirectement l'influence de la matrice lorsque l'on mesure une microdureté jugée faible sur un dépôt WC-Co12% par cold spray (400HV<sub>0,5</sub>, cf. 3.4.3 p68) par rapport à un dépôt conventionnel plasma ou HVOF qui est donnée supérieure à 1000HV<sub>0,1</sub>. Dans le cas du cold spray, la matrice n'est pas du tout affectée thermiquement par une dissolution du carbone provenant des carbures. On retrouve ce phénomène dans le cas des dépôts B<sub>4</sub>C-Ni par cold spray, même en présence d'un taux volumique élevé de particules dures de B<sub>4</sub>C (cas des dépôts à partir de poudres enrobées). On remarque d'ailleurs que ce n'est pas le taux effectif de renfort le plus élevé qui donne la dureté la plus grande, cf. Tableau 11.

Powders	Coating content (QIA), vol.% B <sub>4</sub> C	Coating microhardness, HV <sub>0,5</sub>
Blends		
87% MF	10.5 ± 0.6	290 ± 12
84% MF	6.9 ± 0.8	273 ± 18
78% MF	7.6 ± 0.8	336 ± 25
54% MF	4.8 ± 0.7	259 ± 6
87% MC	18.7 ± 0.7	287 ± 23
Single Ni	...	214 ± 5
Ni <sub>CVD</sub> -B <sub>4</sub> C		
Ni <sub>CVD</sub> -87 vol.% B <sub>4</sub> C	32.7 ± 1.3	429 ± 41
Ni <sub>CVD</sub> -84 vol.% B <sub>4</sub> C	42.1 ± 2.0	385 ± 33
Ni <sub>CVD</sub> -78 vol.% B <sub>4</sub> C	44.0 ± 4.1	324 ± 26

Tableau 11 : HV<sub>0,5</sub> de dépôts composites B<sub>3</sub>C/Ni par cold spray, [RICL26]

Dans le cas de poudres céramiques très fines pour le composite SnO<sub>2</sub>-Ag par cold spray par exemple (§3.4.3.1 p68), la microdureté n'est pas modifiée du tout par rapport à celle de l'argent projeté seul (~150 HV<sub>0,5</sub>). Dans le cas du procédé cold spray, les rendements de projection sont tels que l'on peut envisager facilement des dépôts très épais allant jusque plusieurs cm. C'est d'ailleurs un des enjeux du cold spray pour les dépôts de fortes épaisseurs en concurrence aux pièces frittées à braser dans le cas de contacts électriques à base d'argent par exemple. Cela peut toucher également le formage de pièces de forme ou encore le rechargement de pièces usées. Donc, dans le cas des dépôts cold spray, il y a un fort intérêt à qualifier des propriétés mécaniques sur massif, comme le module d'élasticité, la limite d'élasticité ainsi que limite à rupture par des essais de traction sur éprouvettes usinées dans la masse d'un dépôt de forte épaisseur Figure 68.

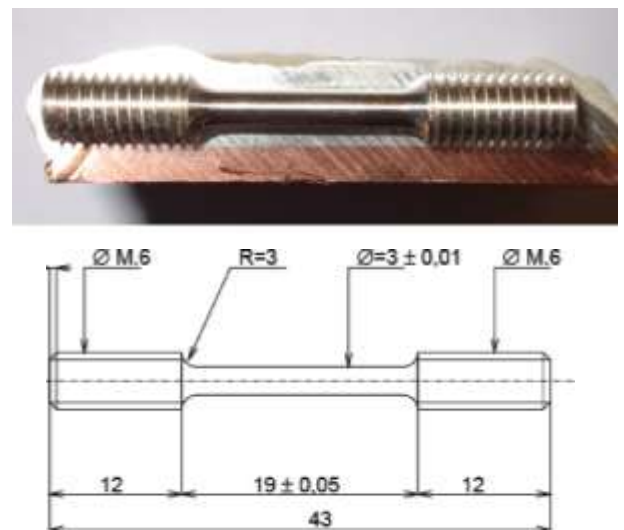


Figure 68 : Eprouvettes de traction cold spray SnO<sub>2</sub>-Ag, [TH11]

Sur des matériaux très ductiles comme le cuivre [43] ou l'argent spécifiquement dans nos travaux, les dépôts bruts de projection du métal pur par



cold spray ont un comportement élastique-fragile ou élasto-plastique avec endommagement. La limite en rupture est en relation avec la présence de pores dans le volume. La déformation traduit la nature du contact inter-particulaire plus ou moins ferme puis l'état déjà écroui de la particule lorsque la déformation est transmise au cœur de la particule. Brut de projection, la limite à rupture d'un dépôt d'argent cold spray dans la direction transverse à la projection est proche de la limite élastique d'un argent massif à l'état recuit. Cette limite à rupture chute drastiquement quand l'éprouvette est prélevée dans la direction de projection du fait de l'imbrication orientée des particules. Ce type d'essai montre sans ambiguïté l'intérêt d'employer des poudres fines projetables à de très hautes vitesses (éventuellement hélium propulseur ou plus récemment cold spray d'azote 800°C/4.0 MPa) car c'est pour ces conditions que les propriétés mécaniques sont les plus élevées. Il est montré également qu'un traitement thermique simple permet de restaurer un comportement élasto-plastique sans endommagement avec des limites d'élasticité et à rupture pouvant rejoindre celles d'un matériau massif. Seul l'allongement à rupture du matériau massif ne peut pas être reproduit même avec les essais de post-traitement étudiés jusqu'à 650°C dans le cas de l'argent. Même dans le cas des dépôts les plus denses, on montre par MET la présence de pores très fins aux interfaces ou points de rebroussement entre plusieurs particules post-traitées (Figure 69).

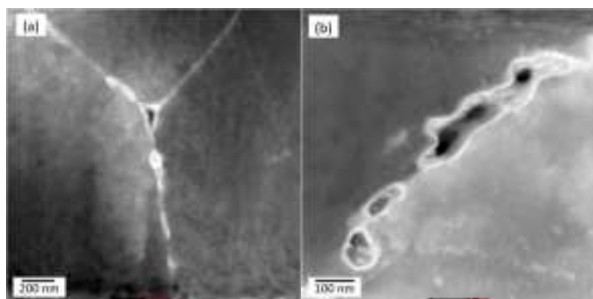


Figure 69 : Clichés MET en fond sombre : (a) Micropores migrant à un point triple, (b) Amas de pores, [TH11]

Dans ce cas, on suppose que les zones de contact particule-particule présentent un taux de dislocations plus élevé par rapport au cœur de la particule (du fait des températures locales plus élevées subies à l'impact). Alors, l'apport de chaleur lors du post-traitement génère des micropores préférentiellement aux interfaces. L'amélioration de la limite à rupture des dépôts cold spray post-traités passe par une connaissance

avancée des mécanismes de recristallisation dynamique, de redistribution des dislocations et maillage, particulièrement dans la zone d'impact. Si l'on considère maintenant les dépôts composites  $\text{SnO}_2\text{-Ag}$ , les particules fines de l'oxyde sont distribuées en chapelet aux interfaces et la cohésion est assurée par les zones intermédiaires de contact métal/métal. Si l'on s'affranchit de la présence d'amas ou strates de ces particules fines de  $\text{SnO}_2$  alors les dépôts peuvent avoir des propriétés identiques à celles d'Ag seul par cold spray. Des courbes représentatives des essais menés pour deux poudres sphériques d'Ag de granulométries différentes illustrent bien le potentiel de la projection de mélange en cold spray avec des poudres fines de renforts céramiques.

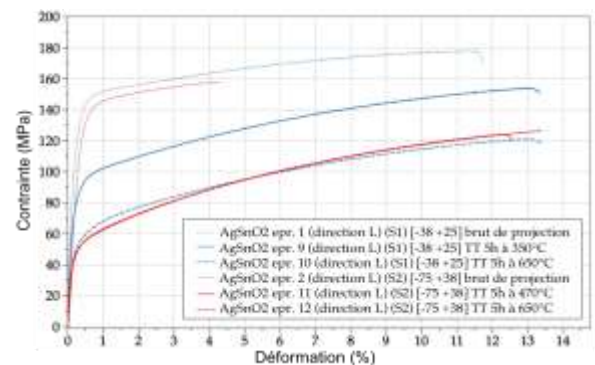


Figure 70 : Essais de traction de dépôts cold spray  $\text{SnO}_2\text{-Ag}$ , [TH11]

L'emploi de poudre enrobée  $\text{SnO}_2\text{-Ag}$  par CVD en mélange a conduit à des résultats beaucoup moins encourageants car dans ce cas, les propriétés mécaniques mesurées montrent que le dépôt formé ne peut se déformer plastiquement même post-traité (Figure 71).

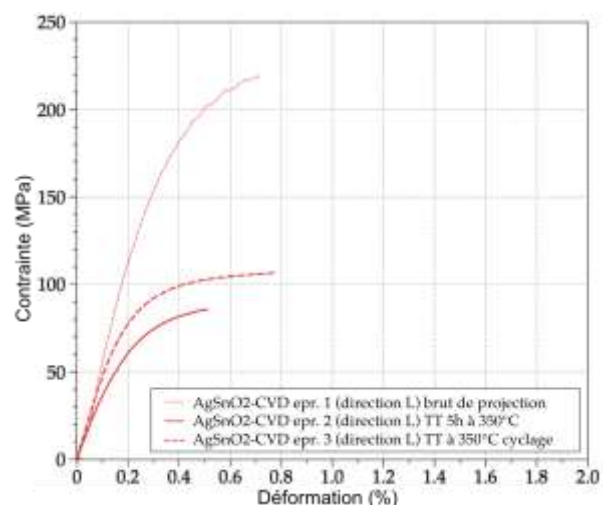


Figure 71 : Essais de traction de dépôts cold spray  $\text{SnO}_2\text{-Ag}$  élaborés à partir de la poudre  $\text{SnO}_2\text{-Ag}$  CVD, [TH11]

On explique ce comportement inattendu par les mauvaises caractéristiques de la liaison entre le renfort  $\text{SnO}_2$  et sa gangue d'Ag obtenue par CVD qui se déchausse facilement. En effet, une vue MEB issue d'une découpe sans beurrage par FIB montre la présence de défauts de contact entre Ag et  $\text{SnO}_2$  sous forme de pores de 100 nm indétectables par d'autres techniques d'analyse (Figure 72). Par ailleurs, l'état mécanique de la gangue d'argent n'est pas connu mais on peut suspecter une gangue déjà fortement contrainte mécaniquement par le procédé chaud de CVD qui réalise une couche de 0,5  $\mu\text{m}$  environ. Il est possible qu'une telle couche ne convienne pas au procédé cold spray qui requiert une certaine ductilité du métal avant impact. En guise d'optimisation, un post-traitement de détensionnement au four de la poudre enrobée avant co-projection doit être préconisé.

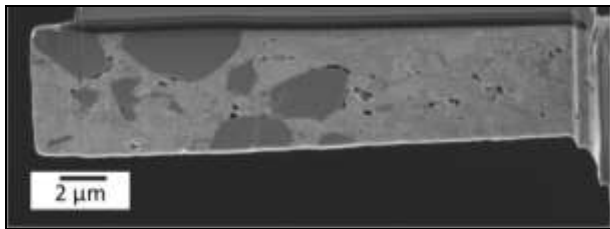


Figure 72 : Porosité submicronique de dépôt cold spray  $\text{SnO}_2$ -Ag à partir d'une poudre enrobée CVD, [TH11]

#### 4.4. Propriétés électriques/diélectriques

[TH5, TH10, RC23, RICL14, RICL25, AICL7]

A travers l'emploi des céramiques et des métaux en couches épaisses par projection de poudre, on peut facilement réaliser des systèmes isolants ou conducteurs électroniques ou ioniques. Des applications industrielles existent (composants ou capteurs), certaines assez anciennes et peu connues que ce soit pour des dépôts conducteurs, résistifs ou isolants [44]). On peut supposer que le potentiel est important pour de nouvelles applications avec la forte augmentation de systèmes électriques de plus en plus puissants et intégrés dans les secteurs du transport et de l'énergie notamment. Cela peut même concerner le dépôt de métal ou de céramique sur polymère ou composite. Un des exemples récents concerne les piles-à-combustible avec la réalisation d'électrodes multicouches pour la conduction ionique en température (par ex. travaux DLR en Plasma-CVD [45]). Un avantage certain est que

l'on peut envisager des composants multicouches et multifonctionnels de grandes dimensions, des motifs ou pistes de dépôts isolants ou conducteurs par masquage ou usinage.

S'il existe une certaine dualité avec les propriétés thermiques, les propriétés électriques des dépôts projetés céramiques ou métalliques sont beaucoup moins étudiées pour les dépôts. En effet, même si les phénomènes de transfert thermique au sein de la matière restent complexes (phonons), un flux de chaleur à l'échelle d'un composant est facilement mesuré par un capteur de température. En revanche, un transfert de charges (électrons, polarons, ions) est plus difficilement accessible, qui plus est au sein d'un dépôt poreux et rugueux. De plus, les notions de transport et d'accumulation de charges diffèrent beaucoup selon que l'on traite une céramique diélectrique ou un métal conducteur. Le cas des métaux par cold spray projetés à froid rejoint celui des métaux projetés à chaud car les propriétés thermiques et de conduction électrique sont essentiellement gouvernées par la présence d'oxydes aux interfaces entre les particules. C'est d'ailleurs ce qui porte nombre des développements industriels de dépôts par cold spray qui offrent la possibilité de réaliser des dépôts à très bas taux d'oxydes et donc excellents conducteurs thermiques et électriques.

Dans la thématique nous nous intéressons plus aux dépôts isolants par l'emploi d'une céramique ou aux dépôts résistifs par des mélanges métal-céramique. Pour ces derniers, nous montrerons le concept d'une approche surfacique pour réaliser des dépôts à résistivité contrôlée. Le cas de l'alumine pure monophasée (phase  $\gamma$  majoritaire en réalité) pour ses propriétés électriques intrinsèques élevées est un matériau d'intérêt car il permet de s'affranchir de couplages diélectriques de céramiques multiphasées. Il subsiste cependant des défauts ponctuels à l'échelle du réseau cristallin qui conditionnent les propriétés diélectriques. Les pores et fissures à l'échelle microscopique peuvent être considérés comme des discontinuités du réseau cristallin orientées macroscopiquement à l'échelle du dépôt. Il est intéressant de montrer l'impact du taux et de l'orientation de ces vides sur les propriétés d'isolation électrique.

L'intérêt repose aussi sur la capacité à mesurer ou prédire par calcul ces propriétés en considérant différents remplissages pour la porosité figurant ainsi le rôle de l'interconnection de la porosité en

volume (air ambiant, vide, milieu liquide, résine). On s'intéresse surtout à la résistivité  $\rho$  ( $\Omega.m$ ) et la permittivité complexe  $\epsilon$ . La tenue au claquage (6,5kV pour un dépôt plasma d'alumine pure 105 SFP de 80 $\mu$ m par ex.) n'est pas étudiée car on considère plutôt les dépôts en fonctionnement sans endommagement.

#### 4.4.1. Propriétés diélectriques de l'alumine poreuse

##### 4.4.1.1. Résistivité et permittivité à l'ambiante

La résistance stabilisée qui est mesurée par un mégohmmètre sur un substrat revêtu d'alumine plasma étuvé préalablement et soumis à un champ électrique (500 V continu pour un échantillon de 250  $\mu$ m d'épaisseur) permet de calculer la résistivité. Malgré des conditions de maintien mécanique (couple de serrage) reproductible des électrodes polies et des contacts métallisés, on observe toujours une dispersion des mesures. On prend le soin d'effectuer les mesures au même moment pour limiter les écarts de température et d'hygrométrie ambiante (l'emploi d'une enceinte pourrait améliorer ces mesures). On reporte facilement la résistivité en fonction du taux de porosité totale. Si on bâtit un schéma électrique équivalent de deux résistances (alumine + air) en parallèle, la régression linéaire déterminée sur la courbe expérimentale de la Figure 73 conduit aux valeurs reportées sur cette figure.

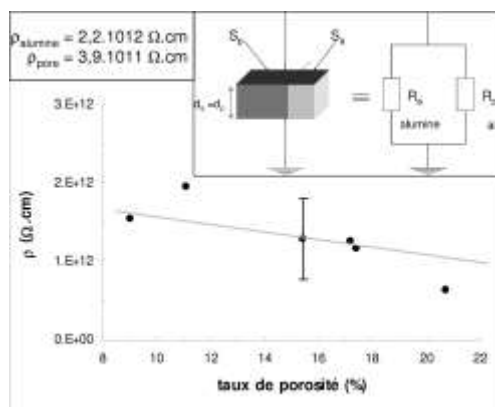


Figure 73 : Résistivité et modèle série de dépôts plasma d'alumine, [TH5]

Sous réserve des dispersions avérées, ces valeurs sont assez proches des valeurs de résistivité expérimentales mesurées. Celle de l'air est d'environ 4.1011  $\Omega.cm$ , celle de l'alumine- $\alpha$  dense frittée est supérieure à 1014  $\Omega.cm$ . La conduction électrique, à travers le revêtement, s'effectue à la fois dans des colonnes d'alumine et dans des

colonnes d'air de même épaisseur que le dépôt. Ces colonnes d'air modélisent alors la porosité interconnectée des dépôts plasma. On met en évidence la limite de ce schéma équivalent et l'on montre mieux l'influence de l'orientation de la porosité par des mesures d'impédance complexe. Les propriétés capacitives et les valeurs de permittivité complexes sont établies pour des tensions alternatives dans la gamme de fréquence de 1 MHz à 1,1 GHz. Les pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) sont négligeables dans le cas de l'alumine pure projetée. Si l'on porte le module de la permittivité moyenne  $|\epsilon_r|$  du revêtement en fonction de la porosité (Figure 74) on constate que les bornes de Wiener (modèles de capacités en série ou en parallèle) sont assez éloignées des points expérimentaux. La plupart des dépôts se rapprochent d'un modèle de condensateurs en parallèle comme pour le modèle résistif. Cependant un point échappe à cette analyse et se rapproche plutôt d'un comportement de condensateurs en série. Il s'agit d'un dépôt issu de poudre très fine d'alumine (2-12 $\mu$ m). Celui-ci contient peu de pores globulaires, sa porosité est très majoritairement constituée de fissures interlamellaires. Celles-ci forment des couches d'air, parallèles au plan du condensateur formé par la couche d'alumine. Ce constat rejoint celui fait sur un dépôt d'alumine réalisé par projection HVOF avec une permittivité plus faible que celle d'un dépôt deux fois plus poreux réalisé par projection plasma [46]. Il y a donc une influence de la nature et de l'orientation des pores sur les propriétés diélectriques.

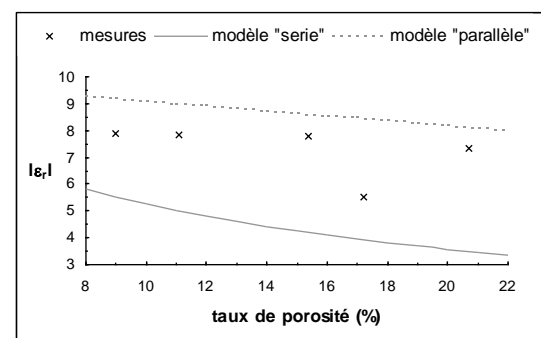


Figure 74 : Permittivité et modèle série ou parallèle de dépôts plasma d'alumine, [TH5]

##### 4.4.1.2. Conduction et piégeage d'électrons implantés sous vide (Méthode Miroir)

(Collaboration ECL, Prof. D.Tréheux)

Pour étudier uniquement l'influence de la microstructure poreuse en s'affranchissant des

conditions d'atmosphère et d'humidité, la méthode SEMM (Scanning Electron Mirror Method) et la mesure ICM (Induced Current Measurement) associée ont été appliquées de façon originale sur différents dépôts à la porosité variée. Ces méthodes sans contact contribuent à la mesure de caractéristiques quantitatives liées à la conduction et au piégeage des électrons dans un milieu polarisable céramique comme l'alumine ou les polymères [47]. Les mesures ICM et SEMM sont effectuées en même temps dans un microscope électronique à balayage adapté et instrumenté. Pour la méthode ICM que nous illustrerons plus précisément, au travers des résultats sur des dépôts plasma d'alumine, un pico-ampèremètre enregistre le courant d'influence absorbé dans la platine métallique du microscope par l'écoulement des charges dans l'isolant pendant le temps d'injection  $t_{inj}$  (5000pA/30kV/100ms). La méthode miroir traduit quand à elle la quantité de charges piégées de façon rémanente en surface ou en volume. En effet, la charge locale crée un champ électrostatique dont les lignes équipotentielles repoussent de nouveaux électrons incidents et agissent comme un miroir plus ou moins déformant selon la géométrie de l'étalement. La méthode miroir donne donc des informations sur la capacité du matériau à piéger les charges et sur la géométrie de cette charge implantée. La méthode ICM combinée traduit plus l'écoulement et l'accumulation ou le relargage des charges pendant l'implantation d'électrons. On peut montrer par ces deux méthodes l'impact de la porosité mais la méthode ICM est plus riche pour comprendre le rôle de l'orientation des fissures. En effet, si l'on enregistre les courbes  $I_{ab}(t)$  du courant induit en fonction du temps, on peut relever les caractéristiques suivantes :

- $Q_{ab}$  en pC, la quantité maximale de charges piégées avec :

$$Q_{ab} = \int_{t_0}^{t_{inj}} I_{ab}(t) dt$$

- $t_r$ , la durée pour la première relaxation ( $t_r < t_{inj}$ ) qui est marquée par un saut de la courbe  $I_{ab}(t)$
- $Q_r$  en pC qui est la quantité de charges emmagasinées avant la première relaxation :

$$Q_r = \int_{t_0}^{t_r} I_{ab}(t) dt$$

Si l'on reporte les courbes  $I_{ab}(t)$  typiques des différentes microstructures à porosité croissante (de i à vi) obtenues par CAPS<sup>8</sup> (Figure 75), on constate des comportements du signal du courant nettement différents selon la présence de pores, fissures inter- ou intra- lamellaires orientées respectivement perpendiculairement ou parallèlement à la direction d'injection des électrons.

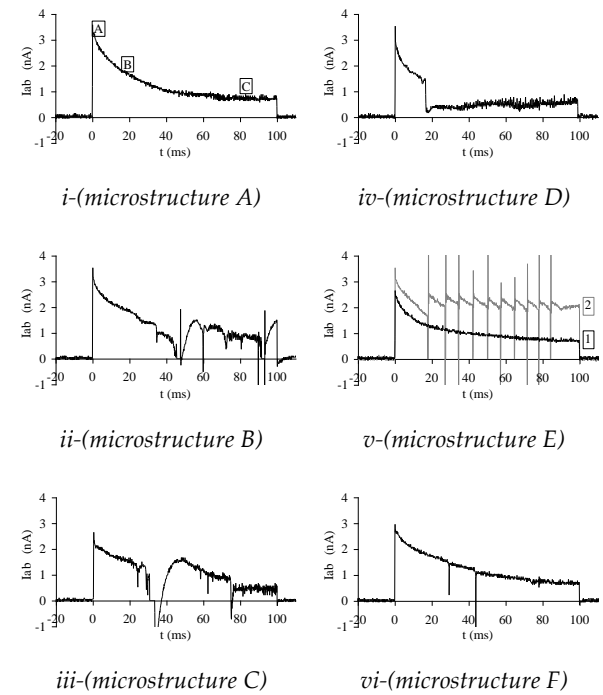


Figure 75 : Méthodes SEMM et ICM sur dépôts plasma d'alumine CAPS, [RICL9]

Le dépôt le plus dense Figure 75-i) présente une courbe  $I_{ab}(t)$  en 3 phases : - A : piégeage rapide des électrons incidents ; - B :  $I_{ab}$  décroît jusque 40ms car les électrons incidents sont ralentis et déviés par la charge créée, l'émission secondaire augmente et diminue les charges en surface ; - C : équilibre entre les charges injectées et les charges qui diffusent hors du volume irradié. Ce dépôt ne provoque presque pas de relaxation (10 mesures ICM distinctes) et accumule bien les charges. Les autres dépôts plus poreux de la Figure 75 présentent tous des relaxations soudaines en relation avec la présence des pores ou fissures orientées. Dans le cas de la microstructure e (Figure 75-v) le comportement change de façon équiprobable selon deux cas traduisant un comportement différent suivant le point de mesure. Le dépôt le plus poreux (Figure 75-vi) montre un comportement diélectrique proche du

<sup>8</sup>Voir les microstructures types référencées en Figure 21



dépôt le plus dense (quelques relaxations). Les différences mesurées entre les microstructures concernent surtout la partie C des courbes Iab(t). Si l'on porte  $Q_r$  en fonction du type de dépôts, on peut alors évaluer des comportements distincts en fonction du type de la porosité (Figure 76). Plus la porosité totale est élevée (Figure 76-a), plus l'écoulement des charges est limité. Les défauts agissent comme des barrières de diffusion des charges. Sauf pour le dépôt le plus poreux mais pour lequel on note le taux de fissures inter-lamellaires parallèles au sens d'injection le plus élevé. Si l'on reporte  $Q_r$  en fonction du type de fissures (Figure 76-b et -c) alors il est évident que l'orientation de la porosité est un critère clé pour la conduction des charges. Ceci montre l'intérêt de connaître la typologie et le taux des fissures et pores selon le degré d'optimisation des dépôts isolants recherché. Il serait intéressant de relier cette information sur la relation morphologie/propriétés diélectriques par rapport à la tenue au claquage diélectrique.

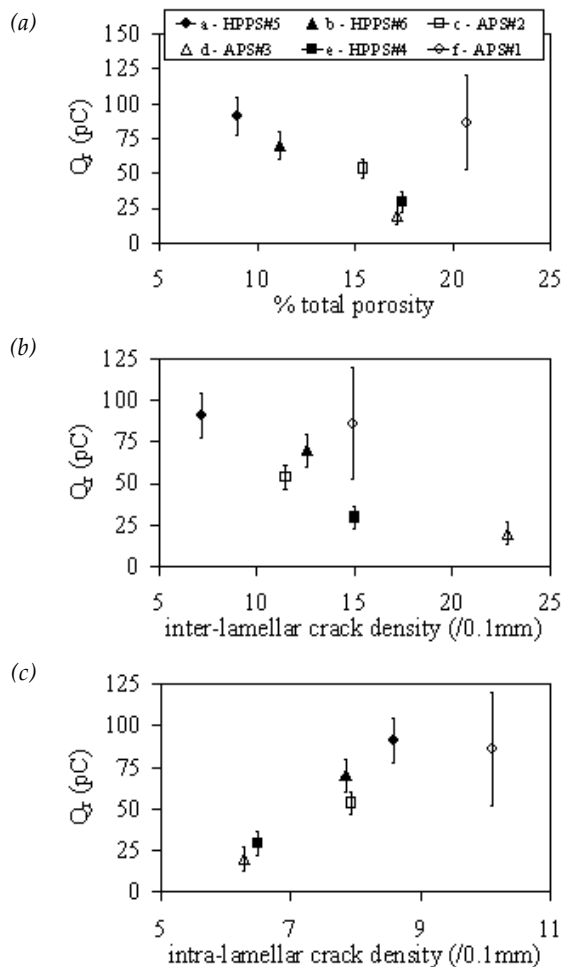


Figure 76 : Evolution de  $Q_r$  : (a) porosité totale, (b) taux de fissures inter-lamellaires, (c) taux de fissures intra-lamellaires, [RICL9]

La méthode miroir (SEMM et ICM) permet un contrôle non destructif et quantifié des propriétés diélectriques, c'est également une méthode rapide et sans contact ce qui présente un intérêt notable pour la mesure reproductible de propriétés diélectriques. Il est possible également de l'employer en faisant varier la température de l'échantillon ce qui peut avoir un intérêt pour certaines applications.

#### 4.4.1.3. Prédiction de la permittivité par éléments finis à partir de la microstructure

Une façon d'aborder l'influence de l'architecture poreuse sur les propriétés diélectriques est de mener à bien des calculs numériques par éléments finis à partir de microstructures réelles (2D) ou simulées (3D). Nous avons étudié ces deux cas pour de l'alumine plasma APS en 2D et HPPS en 3D à partir d'une même approche simplifiée du calcul pour obtenir une permittivité moyenne dans une direction donnée (parallèle ou transverse à la direction de projection). Considérant un comportement purement capacitif ( $\tan \delta \sim 1$ ) pour l'alumine projetée plasma et des permittivités relatives de l'air sec égale à 1 et de l'alumine  $\alpha$  égale à 10, nous exprimons un flux électrique constant comme le serait un flux de chaleur (loi de Fourier) au travers d'un composite bi-matériau en régime stationnaire.

$$\text{Alors : } \epsilon_{eff} = \frac{\vec{E}}{\vec{D}}$$

Avec

$\epsilon_{eff}$ , Permittivité diélectrique effective,

$\vec{D}$ , Champ d'induction électrique,

$\vec{E}$ , Champ électrique

##### 4.4.1.3.1. Calcul 2D à partir d'une microstructure réelle

Comme pour le module d'élasticité (cf. Figure 63) Une étude paramétrique permet de calculer des permittivités relatives effectives dans la direction de projection et perpendiculairement à celle-ci selon la nature des défauts : pores ou fissures comme cela est montré sur la Figure 77 pour quatorze microstructures sélectionnées d'un dépôt APS d'alumine et ordonnées par densité de fissures croissante. Ainsi, dans la direction de projection (Figure 77-a) la permittivité relative est moins élevée que dans la direction transverse (Figure 77-b). Il y a plus d'obstacles à la



propagation des charges dans cette direction (obstacles associés plutôt aux fissures inter-lamellaires dans ce dépôt APS). De plus la permittivité relative est d'autant plus faible que le niveau total de porosité globale croît (d'un comportement de capacités en parallèle on rejoint un comportement en série, cf. Figure 74). Par ce calcul, pour une plage de porosité totale de 4 à 8%, la permittivité relative varie entre 8,0 à 7,5 dans la direction de projection et entre 8,5 et 8,0 dans la direction transversale. Le calcul par éléments finis de la permittivité ne tient pas compte de la connectivité des pores en 3D.

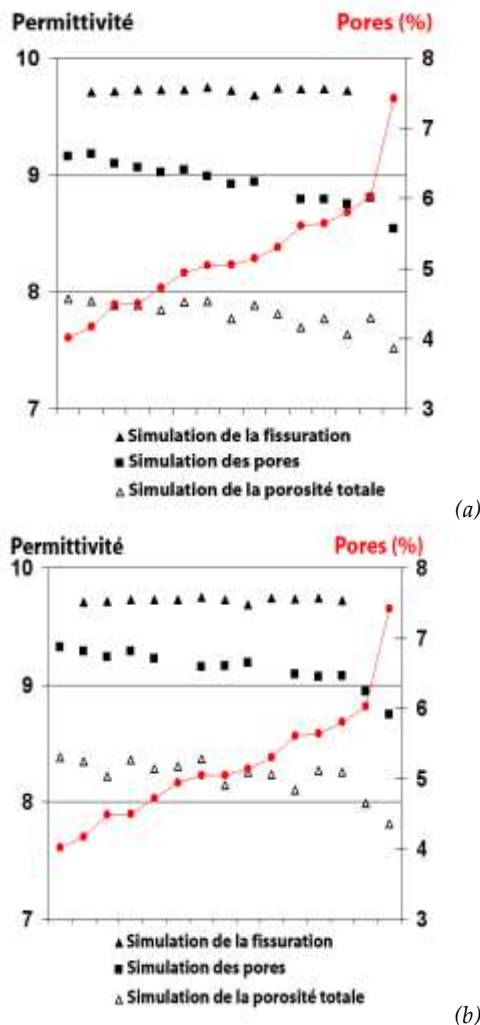


Figure 77 : Permittivité effective à partir de microstructures réelles, selon le type de porosité et selon les directions parallèle (a) ou transversale (b) de la projection, [TH10]

#### 4.4.1.3.2. Calcul 3D à partir d'une microstructure simulée

Sur la base d'une représentation d'un volume d'alumine poreuse simulé par empilement aléatoire de lamelles en relation avec la morphologie réelle des lamelles et dépôts (cf. Figure 48 & Figure 49) on réalise un maillage

d'éléments finis carrés par superposition avec la microstructure simulée en affectant chaque point d'intégration à l'alumine ou à l'air (Figure 78).

En parallélisant les domaines de calculs par éléments finis (15 CPU) on obtient les valeurs suivantes :

$$\varepsilon_{eff}^{HPPS} = \begin{bmatrix} 8.84 & 0 & 0 \\ 0 & 8.91 & 0 \\ 0 & 0 & 9.04 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

La valeur expérimentale (toujours sujette à incertitude) est de 7,87 pour ce dépôt mais le taux de porosité est nettement sous-estimé dans cette approche de maillage superposé. Dans la direction (Z) de projection, on montre une certaine anisotropie par rapport aux directions (X) et (Y) avec une valeur de permittivité plus élevée en relation avec la présence de peu de fissures inter-lamellaires pour ce dépôt HPPS très dense (moins d'obstacles à la propagation des charges).

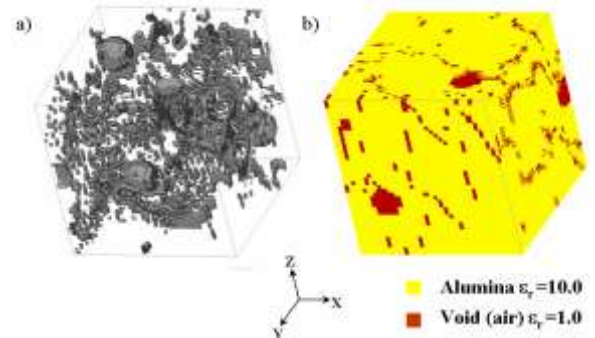


Figure 78 : Volume 3D d'une alumine poreuse HPPS simulée : (a) : vue 3D 80×80×80 pixel3 (i.e. 20×20×20 μm³), (b) : maillage 3D (312 481 nœuds, 592 704 points d'intégration), [RICL14]

On souhaiterait établir le calcul sur des volumes maillés plus importants et des maillages plus denses et biens représentatifs de l'interconnectivité des domaines à simuler. Ce serait alors un outil de choix, notamment si l'on remplace l'air par un autre medium isolant ou de l'air humide voire un milieu liquide conducteur comme de l'eau salée pour lequel des mesures d'impédance en milieu liquide (cf. 4.4.1.4 ci-dessous) donnent une valeur de permittivité relative de  $\varepsilon_{eff}=16$  pour un dépôt de 660μm d'épaisseur (rappel  $\varepsilon_{eff}=80$  pour l'eau pure).

Ce n'est pas la simulation initiale de la microstructure qui limite car on peut facilement implémenter de très nombreuses particules pour la réalisation de ces « matériaux digitaux » basée

sur l'empilement aléatoire de lamelles. Les progrès actuels à la fois avec les outils de maillage automatique (Avizo, YAMS, GHS3D) et l'augmentation des capacités de calculs CPU permettent d'envisager cela. On montre une progression entre 2004 et 2009 (date d'une évolution du cluster d'ordinateurs au laboratoire) par exemple entre un calcul parallèle monopolisant alors 15 CPU (Figure 78) et en 2009 sur un seul CPU à partir d'un maillage volumique 3D (Figure 79). L'amélioration des performances de ces calculs par éléments finis permet d'envisager une approche plus fine des propriétés (pas uniquement électriques) des dépôts céramiques poreux en 3D et également en intégrant plus les propriétés aux interfaces même si ces aspects sont encore mal élucidés à l'échelle micrométrique pour les différentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques.

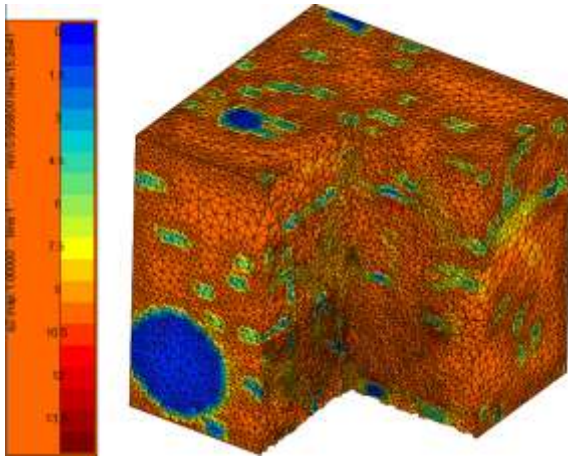


Figure 79 : Distribution de la permittivité diélectrique pour une alumine poreuse HPPS simulée (maillage 494 768 nœuds, 2 939 406 éléments), [CIN22]

#### 4.4.1.4. Mesures électriques en milieu liquide

L'objet de mesures électriques sur des dépôts céramiques en milieu liquide est multiple. Cela constitue un lot riche d'informations et caractéristiques à la fois sur les propriétés électriques, la corrosion du substrat associée mais surtout sur la porosité interconnectée. La méthode utilisée est la spectrométrie d'impédance en milieu liquide d'eau salé (30 g/l NaCl) appliquée entre 0,005Hz jusque 13MHz pour un potentiel de 0,1V et une surface calibrée de dépôt fixée à 8mm<sup>2</sup>. La réponse en fréquence d'un dépôt d'alumine révèle trois constantes de temps  $\tau$  ( $\tau = RC$ ) entre 0,025Hz et 13MHz. L'utilisation d'un schéma électrique équivalent permet de calculer les grandeurs électriques en corrélation avec ces spectres expérimentaux (Figure 80).

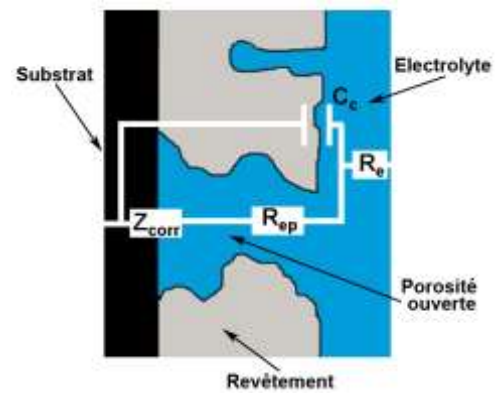


Figure 80 : Schéma électrique équivalent d'un dépôt d'alumine, [RICL25]

On mesure une résistance de l'électrolyte  $R_e$  constante (80 $\Omega$ ) sur un substrat nu. Donc la mesure simultanée de  $R_e + R_{rep}$  ( $R_{rep}$  résistance de l'électrolyte dans le dépôt poreux) est proportionnelle à la porosité ouverte et interconnectée. Cette mesure est bien proportionnelle à l'état de connectivité globale et est très sensible pour révéler des modifications fines de cet état selon les types de dépôts et les éventuels post-traitements. Par exemple, l'enregistrement de ( $R_e + R_{rep}$ ) pour différentes épaisseurs de céramiques montre que la résistance dépend bien linéairement de l'épaisseur (résultat attendu) mais qu'un polissage mécanique même doux affecte la mesure et montre une augmentation de la porosité mesurée en global mais plus sûrement modifiée en peau (Figure 81). On montre également dans ces études que des co-projections d'alumine-verre ou des post-traitements laser par source excimer affectent la porosité en augmentant le taux de porosité révélé par ces mesures électriques en milieu liquide.

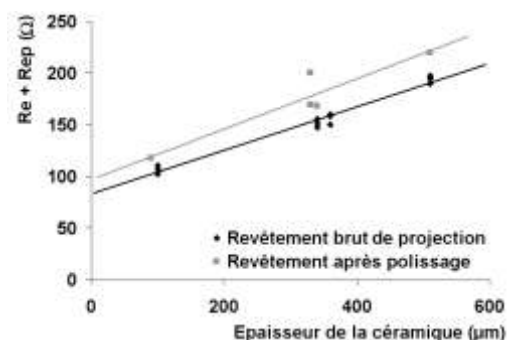


Figure 81 : Résistance ( $R_e + R_{rep}$ ) d'un dépôt d'alumine APS, [TH10]

Des mesures sur échantillons imprégnés par une résine époxy montrent que l'on peut s'affranchir de  $Z_{corr}$  dans le schéma équivalent pour l'exploitation des spectres d'impédance mais les

mesures sont trop dispersées pour conclure (effet de charge et décharge dans le polymère). En revanche, sur des échantillons « mal » imprégnés (i.e. sans utiliser une cloche à vide pour dégazer le dépôt avant imprégnation), on montre bien la constante de temps  $\tau$  relative à la corrosion du substrat témoignant ainsi d'une imprégnation partielle de la porosité. Des essais sur des dépôts imprégnés (partiellement) par phosphatation ont montrés que le matériau d'imprégnation pouvait parfois se corroder en milieu salin et perturber la mesure de porosité. Les mesures électriques en milieu liquide sont donc délicates mais ouvrent une approche effective sur l'architecture 3D des dépôts par le biais de l'immersion. En ce sens, c'est une mesure qui pourrait apporter nombre de résultats en relation avec la connaissance de l'architecture et du comportement en corrosion des matériaux y compris celui de substrat. Ceci à un intérêt direct pour l'étude de dépôts anticorrosion en milieu aqueux. Même si il reste des marges de développements pour optimiser une architecture d'un dépôt céramique traditionnel, il serait intéressant de mettre en œuvre cette technique sur des dépôts céramiques très denses ou nanostructurés. On pourrait envisager une perméation différente selon la taille des pores avec des phénomènes de capillarité et mouillabilité drastiquement modifiés.

#### 4.4.2. Dépôts métal-céramique à résistivité contrôlée

Les propriétés électriques ou diélectriques de dépôts projetés s'envisagent généralement dans le volume du dépôt c'est-à-dire au travers du dépôt. On a vu, avec les mesures SEMM sur une alumine plasma (cf. 4.4.1.3 ci-dessus), que des charges pouvaient être piégées en surface de façon plus ou moins rémanente selon les défauts. On s'intéresse plus aux propriétés électriques de surface effectives lorsque l'on traite d'un dépôt fin conducteur au travers de la mesure d'une résistivité de surface ou résistance carrée  $R_{\square}$  (en  $\Omega/\square$ ), telle que  $R_{\square} = \rho/d$  (rapport de la résistivité sur l'épaisseur du dépôt). La mesure s'effectue sur une cellule 4 électrodes dont le facteur de forme (carré généralement) est calibré sur un témoin de cuivre pur.

Dans nos études (cellule  $40 \times 40$  mm<sup>2</sup>, 1 mA), un dépôt de cuivre APS (100-150  $\mu\text{m}$ ) donne un  $R_{\square}$  de  $4.10^{-3} \Omega/\square$ . Si l'on mélange du cuivre avec de l'alumine (projection de mélange ou co-projection) on peut tenter d'encadrer un seuil de

percolation électrique pour une gamme d'épaisseur équivalente pour varier la résistivité dans une gamme allant d'un bon conducteur (gamme du m $\Omega$ .) vers un moins bon conducteur (quelques k $\Omega$ ) jusque qu'au dépôt isolant (mélange de cuivre non percolant et alumine isolante). D'un point de vue opératoire, les investigations menées montrent qu'il est très difficile de réaliser un dosage fin en volume du cuivre percolant pour trouver une gamme étendue de résistivité. Soit le dépôt cuivre/alumine est isolant soit il est très conducteur ( $R_{\square} \sim \text{m}\Omega/\square$ ). Le cas limite d'une approche d'un mélange isolant/conducteur pour réaliser un volume correspond à une approche plutôt surfacique visant à mettre au point un mouchetage discontinu superficiel de lamelles de cuivre reliées entre elles sur une sous-couche continue mais isolante d'alumine (cf. Figure 25). D'un point de vue expérimental mais non optimisé dans le cas du cuivre moucheté sur de l'alumine, il est toujours difficile d'élargir la gamme  $R_{\square}$  transitoire entre bon et mauvais conducteur. L'emploi d'un métal moins conducteur comme le zirconium ouvre une piste supplémentaire à l'approche surfacique par mouchetage et l'on montre que suivant la densité du mouchetage, on peut obtenir des gammes de  $R_{\square}$  variant de 1  $\Omega/\square$  à quelques centaines  $\Omega/\square$ . D'un point de vue expérimental, la réalisation de passes croisées est indispensable pour obtenir une résistivité isotrope par rapport à la direction de déplacement de la torche. Ceci démontre le concept d'une approche surfacique de la résistivité par un mouchetage discontinu maîtrisé pour un matériau de résistivité relativement élevée comme le zirconium (40  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) par rapport au cuivre (1,67  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ).

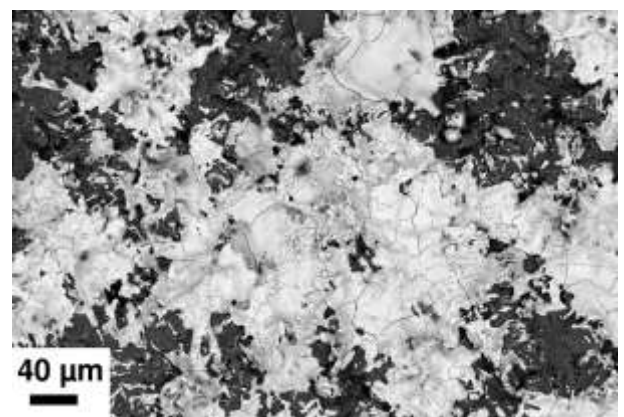


Figure 82 : Vue MEB lamelles Zr APS microfissurées sur substrat d'alumine plasma, [RC27]

De premières observations montrent qu'en plus d'un mouchetage (non optimisé), les lamelles de zirconium déposées sur une alumine plasma sont microfissurées (Figure 82). Ce comportement fragile est sûrement associé à la réactivité supposée du zirconium vis-à-vis de l'oxygène par la synthèse in situ d'oxydes de zirconium fragiles. L'ensemble des phénomènes : c'est-à-dire distributions discontinues surfaciques (percolation 2D) par le mouchetage et la microfissuration, et la présence d'oxydes formés in situ sont des éléments qu'il est possible de contrôler (notamment par CAPS) dans le but de maîtriser la résistivité finale à partir d'une « architecture » 2D.



## 5. Développement de l'essai d'adhérence LASAT appliqué aux dépôts céramiques obtenus par voie physique

[TH15, TH14, TH13, TH12, TH7, RICL23, RICL21, RICL20, RICL17, RICL12, BR5, BR4, BR3, AICL24, AICL21, AIN40, AIN18]

Coll. LCD/ENSMA, (M. Boustie), PIMM/ENSAM, (L. Berthe), ONERA (F. Lepoutre)

### 5.1. Introduction

Après avoir traité les aspects de mise-en-œuvre de microstructures composites issues de matière projetée et contribué à l'établissement de quelques propriétés et caractéristiques en fonction de l'architecture créée, il est impératif d'étendre la notion d'architecture au système revêtu qui associe le dépôt avec le substrat. Cette démarche est directement liée à la capacité de vérifier une tenue mécanique de la liaison réalisée. Liaison sans laquelle la notion de revêtement devient caduque. C'est pourquoi on met l'accent dans cette partie sur la mesure de l'adhérence et de la fissuration associée par la mise-en-œuvre de l'essai LASAT appliqué aux dépôts céramiques poreux. En particulier : hydroxyapatite, zircone yttrée, alumine permettent d'illustrer des développements originaux par le biais du diagnostic de la « tache blanche » et de l'introduction du LASAT-2D pour la détermination de l'adhérence. Les résultats rassemblés concernent à la fois l'aspect expérimental et numérique pour mener à bien l'essai et développer son application. Les retombées seront valables pour d'autres types de revêtements, métalliques notamment. Une démonstration est faite des atouts de cet essai, des perspectives originales envisagées dont certaines visent à améliorer la connaissance des caractéristiques d'adhérence et de fissuration en relation avec la conception ou la modification des interfaces métal/céramique.

### 5.2. L'essai d'adhérence LASAT par choc laser : Généralités & Contexte

#### 5.2.1. Endommagement par écaillage induit par choc laser

Une onde de choc laser est générée par une impulsion laser qui est focalisée sur une cible absorbante pendant quelques nanosecondes. Les

puissances laser développées pour cette gamme de durée d'impulsion sont de l'ordre du GW pour des énergies de quelques joules à la dizaine de joules. Ce peut être des lasers traditionnels industriels qui peuvent être cadencés en fréquence même si dans le cas du choc laser on utilisera un seul tir. L'ablation laser porte la matière irradiée à l'état de vapeur ou de plasma dont l'expansion soudaine conduit à une impulsion de pression très intense qui va se propager dans la cible sous forme d'une onde de choc. Selon les conditions de tir laser (fluence, matériau ablateur et milieu de confinement), cette pression de choc incidente peut atteindre plusieurs dizaines de GPa pendant quelques ns avec des vitesses de déformation pouvant atteindre  $10^7 \text{ s}^{-1}$ . C'est un champ assez particulier et original pour l'étude des matériaux en général et des revêtements en particulier.

Le front de l'onde de choc incidente instaure une zone en compression élevée qui se propage dans la direction du choc. Elle est suivie spatialement par un faisceau d'ondes de détente. Lorsque le front de choc atteint l'extrémité de la cible, l'onde de compression incidente est transformée en une onde de détente réfléchie et peut croiser alors l'onde de détente incidente. Cette zone de superposition sera le siège d'un pic de traction en surintensité qui peut entraîner la rupture interne et l'écaillage de la matière. Comme en régime de déformation quasi-statique, on distingue des modes de rupture ductile ou fragile dans un matériau massif même si les limites à rupture sont beaucoup plus élevées [32]. Ce mode d'endommagement a donné son nom à la méthode d'« écaillage par choc laser » ou « laser spallation method ». L'endommagement par choc laser est donc contrôlé par la distribution spatio-temporelle d'une onde mécanique dont le niveau de traction local doit être supérieur à un seuil de rupture dynamique caractéristique du matériau. Ces études sont le fruit de connaissances qui couvrent plusieurs disciplines : physiques des ondes de chocs et détonique, physiques des lasers et mécanique des matériaux. C'est sur l'étude des interfaces (matériaux et mécanique) et sur l'utilisation « intelligente » du choc laser que l'on fonde nos travaux en collaboration avec les laboratoires français en pointe dans le domaine (LCD/ENSMA et PIMM/ENSAM).



### 5.2.2. Décohésion de revêtement par LASAT

Le cas des revêtements est un cas particulier de l'application de l'écaillage par laser pour lequel on considère la propagation d'une onde de choc à travers une interface d'un système substrat/revêtement. De manière semi-quantitative, une série d'essai à flux laser croissants sur une cible donnée conduit à des tractions à l'interface d'amplitudes croissantes. Le flux laser le plus faible correspondant à la création d'une fissure interfaciale permet d'introduire un seuil d'adhérence ou « seuil LASAT » noté relativement à la densité de puissance laser correspondante en  $W/m^2$  [48]. Un choc à haut flux laser en face arrière peut également produire un envol d'écaille du dépôt en face avant (Figure 83).

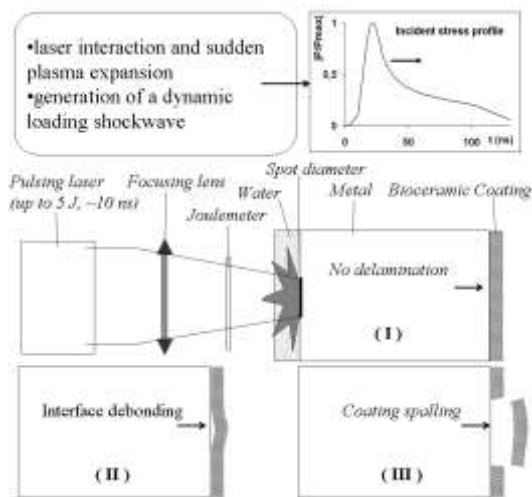


Figure 83 : Description schématique de l'essai LASAT, [RICL21]

Cette approche plutôt qualitative est la base de l'essai LASAT qui est déjà très riche car elle permet facilement des mesures comparatives pour établir des hiérarchies de seuil d'adhérence LASAT pour différentes conditions de dépôts pour un système donné. Cela est illustré par exemple sur le couple Cu/Al selon le mode de projection CAPS (APS sous air vs. IPS sous argon) au regard de la température de préchauffage du substrat pour un dépôt de 550  $\mu m$  (Figure 84).

On peut facilement calculer analytiquement une contrainte associée à la décohésion  $\sigma_d$  par le biais des profils de vitesse de la surface libre (mesurés par interférométrie VISAR par ex.) et de la mesure du saut de vitesse  $\Delta u$  enregistré lors de la décohésion du dépôt. Alors  $\sigma_d = -\frac{1}{2} \cdot \rho_0 \cdot C_0 \cdot \Delta u$  avec  $\rho_0$ , la masse volumique du dépôt et  $C_0$ , la vitesse du son dans le dépôt. Mais cette approche quantitative analytique n'est valable que pour des dépôts très fins. Dès lors que l'on traite des dépôts

épais, il faut pouvoir établir numériquement l'historique complet de la propagation du choc pour connaître le maximum de la contrainte qui siègeait à l'interface au moment de la décohésion. L'ajout d'un critère d'endommagement interfacial par simulation numérique (figuré par l'apparition d'un vide) permet la mise en place d'outils numériques prédictifs. Expérimentalement, quand cela est possible, on cherche à calibrer et valider ces calculs de propagation d'onde et d'endommagement avec le profil de vitesse en surface libre sur un matériau connu (aluminium typiquement) ou directement sur un dépôt réel.

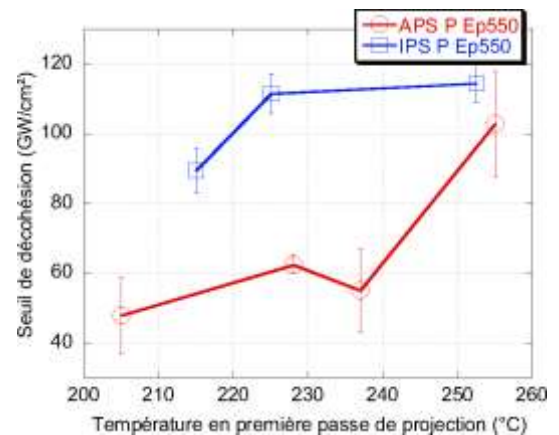


Figure 84 : Evolution du seuil de décohésion LASAT : dépôts Cu sur Al en APS et IPS, [TH7]

C'est un point clé pour la compréhension de l'essai LASAT, sa simplification ou sa sophistication selon les modalités recherchées. Cela rentre en ligne de compte pour étoffer la comparaison avec d'autres méthodes de mesures d'adhérence fondées elles-mêmes sur d'autres hypothèses de la mécanique et données d'entrée des matériaux.

L'expérience de nos travaux et ceux issus de la bibliographie [49-50] montre que la décohésion par choc laser peut être appliquée à de nombreux systèmes de dépôts projetés, films PVD, couches minces CVD, joints collés qui présentent des caractéristiques hétérogènes (porosité, fissures, phases, rugosité). On montre que la compréhension des phénomènes associés à la propagation des ondes de chocs et d'endommagement sur matériaux massifs sert directement celle sur dépôts [32]. Cependant sur dépôts, la particularité concerne la zone d'interface qui est presque toujours un site privilégié pour la rupture dynamique. Si des cas particuliers existent pour des dépôts projetés (double fissuration à l'interface et dans le dépôt) cela ne remet pas en cause l'essai LASAT mais nécessite une meilleure compréhension de la

propagation des ondes de chocs conduisant à ce double endommagement. On peut alors envisager d'utiliser le LASAT pour évaluer la cohérence de la matière projetée.

Dans la phase de développement pour l'application de l'essai LASAT aux dépôts céramiques, il y a trois aspects à combiner :

- Le choix des conditions de choc laser,
- Le type de diagnostic de la décohésion
- L'apport du calcul de la contrainte à l'interface & endommagement.

#### 5.2.2.1. Conditions de choc laser

Du choix de conditions de tir laser (énergie, diamètre de tache laser, milieu d'interaction et de confinement) pour une durée de pulse dépend directement le chargement mécanique à l'interface. Les travaux répandus dans la bibliographie supposent toujours des conditions de propagation d'une onde de choc à front plan monodimensionnelle que l'on résume dans nos travaux par le vocable LASAT-1D. Cette hypothèse 1D est supposée valable pour des épaisseurs de cible fines ou des tailles de tache laser grandes (typiquement d'un rapport 2 à 3). On peut également sélectionner une cible fine afin de limiter l'atténuation de l'intensité de l'onde. Cet ajustement de l'épaisseur de cible est surtout utile pour les dépôts de métaux présentant des niveaux d'adhérence parfois très élevés. Le rapport des épaisseurs relatives dépôt/substrat peut aussi être ajusté de façon à favoriser la localisation du pic de traction à l'interface substrat/dépôt.

Pour les dépôts de céramique peu adhérents on est beaucoup moins contraint par les niveaux d'énergie laser à pratiquer pour la décohésion ce qui permet d'envisager des configurations de tirs 1D ou 2D avec beaucoup plus de souplesse. Cette souplesse concerne les épaisseurs de cible pouvant atteindre plusieurs millimètre, dans une moindre mesure le choix du milieu de confinement comme l'eau, le scotch, voir l'air. Le retour d'expérience fait que l'on s'écarte facilement par nécessité expérimentale des hypothèses 1D. Ceci ne limite pas l'application de l'essai LASAT dans le cas d'une approche qualitative pour un système donné. En revanche, l'approche numérique 1D sera entachée d'erreur. Ces retours expérimentaux assez récents, ainsi que l'accès aux codes numériques 2D/3D ont poussé à introduire volontairement des conditions de choc menant à une distribution

bidimensionnelle de l'onde de choc. On verra que cela conduit à un gradient de la contrainte appliquée le long de l'interface substrat/dépôt. C'est le LASAT-2D, plus riche en possibilités de sollicitation contrôlée, qui est conditionné par le rapport entre le diamètre de la tache laser et l'épaisseur de la cible. Même quand elle est appliquée, l'approche 2D est largement négligée (notamment les calculs associés) dans les travaux de la bibliographie consacrés aux dépôts épais. Ces développements du LASAT-2D font donc évoluer très récemment le choix des conditions d'essai LASAT vers une sélection appropriée du diamètre de tache laser.

#### 5.2.2.2. Diagnostic de la décohésion

La conduite de l'essai LASAT passe impérativement par la détection de la fissure créée par le choc laser. On distinguera les méthodes destructives comme la métallographie de celles non destructives par mesures de vitesses pendant le choc : interférométrie doppler laser, vélocimétrie hétérodyne par exemple. Il y a deux objets aux mesures de vitesse : l'aide à la calibration des calculs numériques (propagation et endommagement) et le diagnostic direct de l'apparition de la décohésion par l'identification d'un profil de vitesse caractéristique sur la face opposée au choc (face arrière). De nos travaux, on retiendra que le cas d'étude de dépôts céramiques limite grandement l'emploi de l'interférométrie laser VISAR comme outil d'analyse et de diagnostic. En effet, des signaux très bruités sont obtenus à cause des propriétés d'absorption et de diffusion du laser interférométrique (Figure 85).

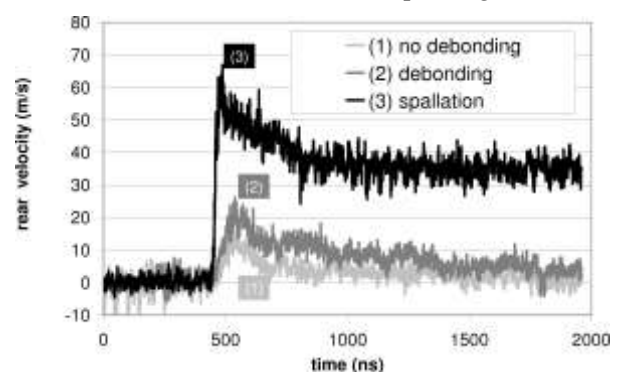


Figure 85 : Profils de vitesse de surface libre par VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector) sur dépôt HAP, [AIN18]

C'est pourquoi différentes méthodes de diagnostic après le choc doivent être envisagées (selon les cas d'étude) : par contrôle ultrasonore, par mesures piezospectroscopique, par imagerie

tomographique, par imagerie infrarouge, par profilométrie optique... Mais ces méthodes, comme la métallographie, sont lourdes à mettre en œuvre et limitent la perspective d'un contrôle rapide de l'adhérence par LASAT. La découverte du phénomène d'une tache blanche que l'on associe à la présence d'une fissure à l'interface céramique/métal ouvre de nouvelles perspectives pour le LASAT sur dépôts céramiques. Selon les propriétés optiques et l'épaisseur de la céramique, on a la chance d'une lecture directe de la décohésion et c'est un atout majeur pour qualifier la réponse d'un dépôt céramique soumis au LASAT. Cette réponse a été étendue à la mesure du diamètre de la tache en relation avec le diamètre de la fissure lorsque les contours de celle-ci sont nets et mesurables. Une nouvelle configuration d'essai LASAT est introduite. Elle est basée à la fois sur la détection et le suivi dimensionnel de la tache blanche en fonction des caractéristiques choisies pour le choc laser. En comparaison avec le LASAT-1D fondé sur un seuil d'apparition d'une zone fissurée (indépendamment de sa taille), on associe la mesure de la taille de la fissure à la mise-en-œuvre d'un protocole LASAT-2D qui utilise la maîtrise de l'effet 2D d'atténuation latérale des contraintes appliquées le long de l'interface.

#### **5.2.2.3. Outils numériques : contrainte & endommagement par choc laser**

Les outils numériques développés pour le LASAT-1D mis à disposition par le CNRS (LCD et PIMM) sont basés sur la théorie des ondes de chocs dans les milieux condensés [48]. Il s'agit d'une modélisation hydrodynamique selon le code SHYLAC (Simulation Hydrodynamique Lagrangienne des Chocs) par la méthode des différences finies en 1D. Ce code, prédictif des grandeurs thermodynamiques et cinétiques, permet de tracer l'historique complet d'un chargement mécanique issu d'une onde de choc. Le code implémente l'équation d'état de Mie-Grüneisen et une courbe d'Hugoniot linéarisée et relayée par un comportement élastique ou élastoplastique parfait pour le matériau. Les données requises sont le profil de pression de l'interaction laser-matière et les propriétés mécaniques et hydrodynamiques des matériaux. Différents critères d'endommagement sont également mis en place dans ce code : critère avec « cut-off » (seuil statique), de Tuler-Butcher (seuil dynamique). L'accès aux codes 2D/3D par éléments finis (RADIOSS, ABAQUS/Explicit)

permet dorénavant la résolution du problème hydrodynamique de la propagation des ondes de chocs en 2D sur des géométries étendues. L'écaillage par choc laser est simulé en axisymétrique avec un maillage régulier rectangulaire par l'application d'un profil de pression (top-hat) sur le diamètre laser concerné. Des lois de comportement élastique, élastoplastique et visco-élastoplastique sont renseignées dans ces outils numériques sous réserve de connaître les propriétés des matériaux. De même, on peut introduire des critères d'endommagement simples (cut-off, Tuler-Butcher) par l'élimination de mailles. La nouveauté des travaux de simulations consiste non plus à s'affranchir des effets 2D mais plutôt à les mettre en évidence. Les effets d'amortissement ou d'amplification au centre et en périphérie de la zone choquée sont démontrés en relation avec le recouvrement géométrique des ondes issues des bords. Les « effets 2D » sont alors mis en relation avec l'expérience notamment au travers de la prédiction de la géométrie de l'endommagement. Les travaux récents au LCD sur l'aluminium massif avec un critère de Tuler-Butcher (bien adapté à l'endommagement ductile) sont pionniers dans le domaine [32]. On note que l'hypothèse 1D est largement remise en cause dans nombre de cas de dépôts projetés (y compris ceux décrits comme tels dans la bibliographie). Il faudrait plutôt considérer au minimum une épaisseur de cible cinq fois plus faible que le diamètre de tache laser. Ceci rend dorénavant indispensable la prise en compte des effets 2D dans le développement de l'essai LASAT appliqué aux dépôts projetés.

---

### **5.3. LASAT appliqué aux dépôts épais de céramique**

---

#### **5.3.1. *Apport de la tache blanche créée par LASAT***

##### **5.3.1.1. Origine de la tache blanche**

L'examen visuel d'un dépôt de céramique après LASAT fait apparaître un changement de couleur correspondant et une variation du niveau de blancheur plus ou moins diffuse. A haut flux laser cette tache blanche présente une zone d'écaillage en son centre et l'on vérifie que cela correspond à la présence d'une fissure à l'interface qui entraîne un

décollement du dépôt. Le phénomène est illustré dans la Figure 86 dans le cas d'un dépôt EB-PVD colonnaire de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

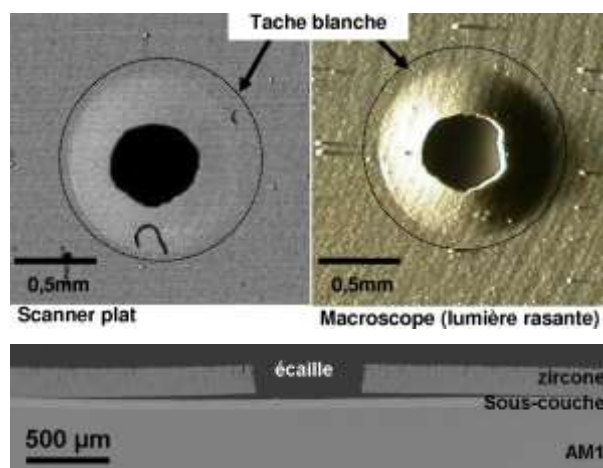


Figure 86 : Observation d'une tache blanche et fissuration associée dans le cas d'un dépôt  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  par EB-PVD, [TH13]

On examine la réflectance optique en fonction de la longueur d'onde dans le visible à l'endroit d'un essai LASAT ayant entraîné l'apparition d'une tache blanche (Figure 87). La mesure optique montre une augmentation relative de la lumière réfléchie pour  $\lambda > 600\text{nm}$  après fissuration par LASAT dans différents cas (hydroxyapatite plasma, alumine plasma, zircon plasma et zircon EB-PVD). Notons que la gamme d'épaisseur de ces dépôts endommagés par LASAT était inférieure à  $200\mu\text{m}$ .

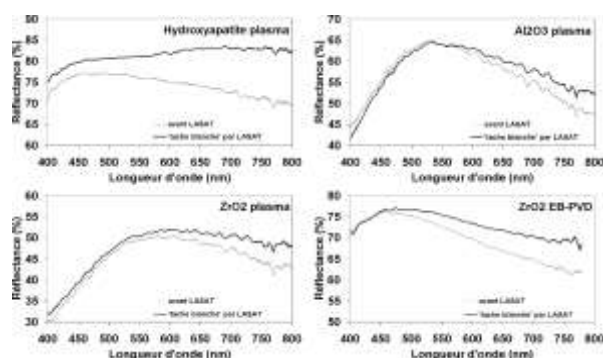


Figure 87 : Réflectance optique de dépôts de céramiques avant et après LASAT, [TH13] + coll. M. Elias, INSP, Paris

Après examen approfondi, on montre que l'augmentation de la blancheur est un phénomène purement optique associé à la présence d'une lame d'air à l'endroit de la fissure. Cette lame d'air, même d'épaisseur micrométrique opère une réflexion importante de la lumière vers l'œil tandis que les zones « saines » transmettent mieux la lumière vers le substrat métallique qui est absorbant. On découvre donc une méthode simple pour qualifier la décohésion d'un dépôt

céramique par LASAT. Derrière cette notion de réflexion de la lumière au travers d'une couche en présence ou non d'une fissure il faut cependant garder à l'esprit que cela dépend aussi des propriétés optiques intrinsèques de la matière. Ce peut être les propriétés optiques à l'échelle de la structure cristalline (notions de physique du solide) en relation avec la couleur initiale (toutes les céramiques ne sont pas blanches). Cet aspect cristallin est sensible également à l'écart à la stoechiométrie en oxygène que l'on peut avoir lors du procédé de mise-en-forme de céramiques de type oxyde, à la présence d'impuretés ou de phase colorée. Les propriétés optiques dépendent également de la microstructure du dépôt. On a vu que le phénomène de tache blanche concerne aussi bien des structures plasma lamellaires et EB-PBVD colonnaires. Par contre, le contraste du contour entre zones saines et décollées est beaucoup moins tranché (plus diffus) dans le cas des structures lamellaires tandis que les structures colonnaires conduisent à des contrastes fortement marqués (cf. Figure 86). On suppose que les espaces inter-colonnaires influent différemment sur la transmission/réflexion de la lumière que les espaces inter-lamellaires. Au même titre que l'épaisseur, la porosité globale joue un rôle sur le « pouvoir couvrant » d'un dépôt. Indirectement, les caractéristiques d'une tache blanche peuvent renseigner sur une microstructure des dépôts.

### 5.3.1.2. Diagnostic de la décohésion

Il y a un vif intérêt à exploiter la simplicité de cette tache blanche pour la mise-en-œuvre de l'essai LASAT dédié aux dépôts céramiques. Cela peut être utilisé pour évaluer le seuil LASAT d'apparition d'une fissure après LASAT mais également pour mesurer le diamètre de cette fissure quand les contrastes sont suffisamment bien définis. Si les propriétés optiques sont bien adaptées (cas de la zircon EB-PVD industrielle notamment), l'allure circulaire de la tache laser est très bien reproduite sous la forme d'une fissure plane de forme circulaire. On montre aussi par métallographie que le diamètre de la tache blanche est en très bon accord avec le diamètre de la fissure. Sur cette base, si une lecture directe de la fissuration par la tache blanche doit être étayée par une bonne connaissance des propriétés optiques des céramiques à tester par LASAT. Le principe est démontré par nos travaux et a pu être reproduit pour différents systèmes de dépôts céramiques. Dès lors, répétabilité et



reproductibilité de la mesure de la tache blanche sont jugées très satisfaisantes. En revanche, comme la mesure reste localisée sur quelques mm<sup>2</sup>, des disparités de la mesure sont plutôt attribuées à des hétérogénéités locales des propriétés de l'interface ou de la couche. En ce sens, l'aspect local de la mesure LASAT retranscrite par la tache blanche doit être considéré au travers de l'étude de la sensibilité de l'essai LASAT qui reste à étudier.

#### 5.3.1.3. Relaxation des contraintes internes

La relaxation des contraintes internes engendrées par une fissure créée *in situ* par LASAT peut conduire à un cloquage (buckling) de la couche céramique. En accord avec la mécanique, ce cloquage est d'autant plus prononcé que le diamètre de la zone fissurée est grand (flambage d'un disque chargé radialement). L'étude de ce cloquage renseigne indirectement sur l'état mécanique de la couche céramique avant et après LASAT en relation avec ses propriétés mécaniques. Cet apport supplémentaire du diagnostic par la tache blanche est démontré pour la première fois et de façon systématique sur le système BT EB-PVD mais a été également établi pour un dépôt plasma d'hydroxyapatite. Par exemple, si l'on trace une hauteur maximale de bombé en fonction d'un diamètre de tache blanche (indépendamment des conditions de chocs laser), on note une évolution susceptible d'être étudiée plus avant selon le formalisme (établi en élasticité) dédié à l'étude du cloquage des couches minces par Hutchinson [51].

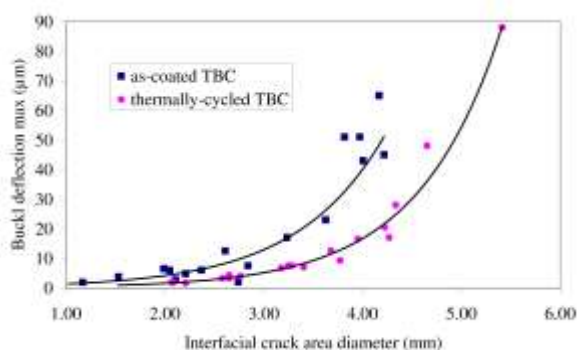


Figure 88 : Hauteur de bombés en fonction du diamètre de tache blanche d'une barrière thermique soumise à LASAT (2 cas : brut de dépôt et après oxydation à 1100°C), [AICL21]

Par exemple, dans le cas de la Figure 88, pour un même diamètre de tache blanche/fissure on mesure que la déformée est plus importante pour le dépôt de zircone EB-PVD brut de dépôt comparativement au même dépôt vieilli 100

cycles d'une heure à 1100°C. Par ailleurs, par ces mesures de hauteur maximale de bombé, on peut espérer déterminer la contrainte critique de flambage du système revêtement/substrat considéré (important pour l'étude thermomécanique de l'écaillage) et de calculer les contraintes résiduelles qui sont relaxées (hypothèse d'une relaxation élastique sans endommagement).

De cette étude, on montre également que la déformation rémanente de la couche est uniquement due à la redistribution des contraintes associée à la fissuration et non à un effet de déformation par la propagation des ondes de choc dans la couche céramique (que l'on associerait alors à une sorte d'emboutissage ou poinçonnage photonique avec déformation « plastique » ou endommageant de la céramique). De manière plus générale et qualitativement, par la présence d'un bombé positif, on peut déjà facilement statuer sur la présence de contraintes résiduelles de compression. Suivant qu'il est plus ou moins prononcé, on peut encore statuer qualitativement sur le niveau de ces contraintes et/ou l'éventuelle évolution du module d'Young de la céramique (supposée homogène) en fonction du vieillissement par exemple (cf. Figure 88). Donc, au delà de l'état mécanique interfacial figuré par l'adhérence mesurée par LASAT, on voit que l'étude dimensionnelle des zones de décohésion (tache blanche, bombé) peut apporter des informations complémentaires importantes et originales pour l'étude des caractéristiques mécaniques des couches obtenues par voie physique.

On retrouve une approche mécanique similaire lors de l'étude plus spécifique du système de barrière thermique en présence d'une couche d'oxyde épaisse (> 1µm) intercalée entre le métal et la céramique déposée. En effet, une fissure générée à l'interface va affecter également l'état mécanique dans la couche d'oxyde selon que celle-ci reste adhérente ou pas avec le substrat. Cette modification de l'état mécanique de la couche d'oxyde peut-être appréciée par piezo-spectroscopie dans le cas des barrières thermiques par EB-PVD (détermination des contraintes dans la couche d'alumine). Une illustration de cette technique (spectre en un point et cartographie de durée de vie du signal de luminescence) est donnée dans la Figure 89.



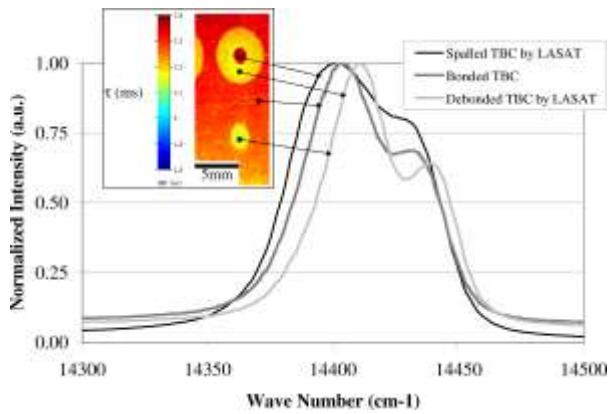


Figure 89 : Mesures par piezospectroscopie sur BT EB-PVD choquée par LASAT (Coll. ONERA), [AICL21]

On discrimine alors les variations d'état de contraintes internes dans une zone saine, décollée ou écaillée par LASAT. Contre toute attente, l'état le plus contraint correspond à une zone écaillée supposée relaxée qui est proche de celui d'une zone saine. Ceci est expliqué par l'alumine restante adhérente qui reste contrainte tandis que les zones de décohésion (en jaune) traduisent la présence d'alumine détensionnée embarquée avec la zircone lors de la décohésion. Ceci est confirmé par observation au MEB. On note en parallèle que les diamètres des taches blanches observées à la lumière visible sont exactement superposables avec les enregistrements cartographiques par piezospectroscopie. On vérifie donc que la piezospectroscopie est un outil de contrôle non destructif de fissure sur BT EB-PVD extrêmement fiable. Le LASAT combiné à la piezospectroscopie permettrait une calibration exacte des ces deux méthodes de laboratoire pour une utilisation comme outil de contrôle.

#### 5.3.1.4. Limites d'application et perspectives

Le diagnostic de la tache blanche n'est pas applicable systématiquement pour la conduite de l'essai LASAT dans le cas de dépôts opaques ou plus épais notamment. Ceci ne rend pas l'essai caduc mais requiert la recherche d'autres outils de diagnostic qui seront capables soit de détecter une fissure soit d'en apprécier le diamètre si possible de manière non destructive. De là découlera la possibilité d'appliquer le LASAT-1D ou LASAT-2D. Par ailleurs, dans une phase de développement de l'essai pour un cas donné, il convient de s'assurer que la fissure est bien située à l'interface et non conjointement dans le dépôt même si une tache blanche est bien visible. L'approfondissement actuel des connaissances sur les effets 1D ou 2D sur la propagation des ondes de chocs permet d'envisager le choix de

conditions laser mieux adaptées selon la technique de détection envisagée. Par exemple, comme les liaisons céramique/métal sont avec des niveaux d'adhérence relativement faibles, on peut pratiquer des taches laser avec un grand diamètre (> 8mm) pouvant conduire à des zones de décohésion au delà de 10mm au diamètre. L'emploi de telles conditions devrait permettre par exemple de « visualiser » plus facilement une zone de décohésion par la mesure d'une superficie de bombé dont la déflection maximale sera d'autant plus grande et détectable que le diamètre de la fissure est élevé.

L'extension de l'essai LASAT à de nouveaux systèmes sans tache blanche s'accompagne donc forcément de l'étude des outils de contrôle de fissures, si possible non destructifs. Cette démarche d'analyse rejoint directement celle de thématiques liées à l'étude de l'endommagement par fissuration interfaciale de systèmes revêtus céramique/métal. De façon concomitante, le LASAT devient un outil pour la réalisation *in situ* et sans contact de fissures interfaciales calibrées.

### 5.3.2. **Protocoles LASAT-1D et LASAT-2D**

Il existe actuellement deux voies d'application et de développement du test LASAT pour aborder la mesure de l'adhérence sur dépôts céramiques obtenus par voie physique : le LASAT-1D et le LASAT-2D. Le LASAT-2D qui est développé spécialement dans cette thématique est en réalité une variante du LASAT-1D dont on attend des retombées plus étoffées pour l'analyse de la tenue mécanique des interfaces. Ces deux développements de l'essai LASAT utilisent volontairement la détection visuelle de la tache blanche mais leurs principes restent indépendants de ce mode de diagnostic particulier. Les sources laser employées à MINES ParisTech ou préalablement au PIMM sont dans une gamme proche, soit une impulsion de 5-10ns à 532nm avec un profil d'énergie en « top-hat » distribuée en une tache circulaire. Les densités de puissance laser balayées typiquement vont de 0,1 à 10GW/cm².

#### 5.3.2.1. Protocole LASAT-1D

Dans le cas du protocole LASAT-1D, on cherche à mesurer un seuil de décohésion ou « seuil LASAT-1D » qui correspond au minimum d'énergie laser pour lequel le dépôt est décollé (cas II dans la Figure 83). Il s'agit donc d'un encadrement des valeurs de la densité de

puissance laser avec et sans décollement de la couche. Dans le cadre d'un essai industriel, on visera plutôt la valeur maximale sans décohésion admissible par le dépôt (borne inférieure de l'encadrement). Dans le cas d'exemple du système HAP (150 $\mu$ m) sur TA6V (2,5mm), la décohésion est bien signalée par l'apparition de la tache blanche sur le dépôt plasma de cette céramique de structure lamellaire. Le niveau de contrainte à l'interface est alors calculé au centre de la tache laser selon des hypothèses 1D par SHYLAC à partir des données hydrodynamiques et mécaniques des matériaux. Pour cela on introduit le profil temporel de chargement étalonné sur feuillard d'aluminium  $\sigma_{Max}$  (GPa) = f(P<sub>laser</sub>) (GW/cm<sup>2</sup>) qui est typique de la source laser employée. Dès lors que l'on travaille sur une plaque de quelques cm<sup>2</sup> on peut pratiquer différents chocs de quelques mm<sup>2</sup> sur cette même plaque et envisager une approche statistique pour encadrer le seuil d'adhérence LASAT-1D. Pour cela nous avons proposé le protocole sur plaques de 50×25mm<sup>2</sup>, protocole résumé sur la Figure 90 :

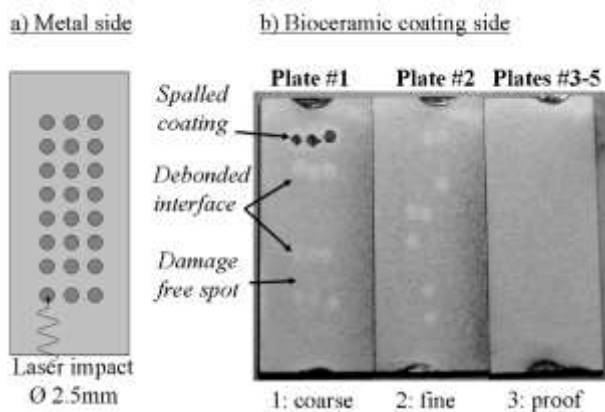


Figure 90 : Protocole LASAT-1D sur dépôt HAP/TA6V, [RICL21]

Les étapes sont les suivantes : Etape 1 : 24 tirs avec encadrement grossier par salve de 3 tirs iso-densité rangés, Etape 2 : 24 tirs avec encadrement fin par salves de 3 tirs iso-densité disposés aléatoirement sur la plaque, Etape 3 : 24 tirs iso-densité selon la valeur admissible trouvée (i.e. sans tache blanche) répétés sur 3 plaques différentes. A partir de ce protocole expérimental, la contrainte mécanique de traction uniaxiale maximale est calculée par SHYLAC. Cette contrainte est associée à la contrainte de rupture de l'interface, elle-même reliée directement à l'adhérence. L'essai LASAT conduit généralement à des valeurs de contraintes très élevées de l'ordre quelques centaines de MPa pour les dépôts céramiques. L'écart important par rapport aux

essais plus conventionnels réalisés en mode statique est directement attribué au mode dynamique extrêmement intense et bref d'un chargement mécanique par onde de choc. On retrouve déjà cet écart pour les limites à rupture de matériaux massifs rompus sous choc. La comparaison directe avec d'autres essais d'adhérence est donc impossible mais on montre dans le cas du cuivre déposé par projection plasma que les valeurs obtenues par différentes méthodes sont en corrélation satisfaisantes et cohérentes [33]. L'aspect statistique des mesures (nombreux points par plaque et nombreuses plaques) est un atout majeur qui a permis de montrer la robustesse et la reproductibilité de l'essai. Dans le cas de l'hydroxyapatite plasma, on montre également une bonne répétabilité de l'essai LASAT-1D par un essai renouvelé après 3 semaines ou 3 mois (Figure 91). C'est un attrait fort de cet essai sans contact et sans préparation d'éprouvette par rapport au plot collé couramment utilisé dans l'industrie mais réputé dispersif et peu répétitif dans le cas des liaisons céramique/métal.

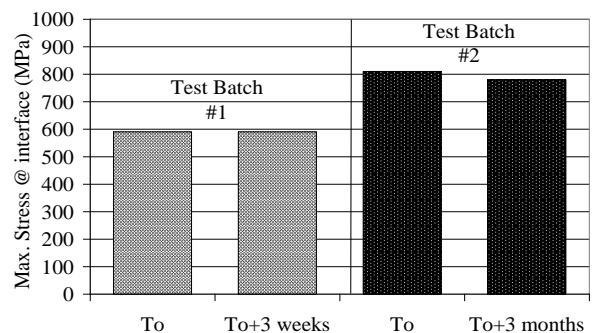


Figure 91 : Répétabilité essai LASA-1D sur dépôt HAP/TA6V, [RICL21]

Dans une approche nouvelle du contrôle de l'adhérence grâce au LASAT, on peut plus facilement envisager des suivis des contrôles d'adhérence dans le temps (vieillessement). D'un point de vue purement industriel, une plaque revêtue témoin pourrait accompagner une prothèse revêtue tout au long de sa durée de stockage. Un test LASAT pourrait alors intervenir pendant cette période pour garantir la continuité d'une bonne tenue mécanique du dépôt jusqu'au moment de son implantation.

#### 5.3.2.2. Protocole LASAT-2D « face arrière »

Le LASAT-2D est introduit pour la première fois dans ces travaux pour l'étude des dépôts de zircone colonnaire obtenus par EB-PVD. Il s'agit

d'une version dite « face avant » qui correspond au choc laser réalisé du côté du substrat (idem LASAT-1D). Dans le cas d'exemple du système  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (180 $\mu\text{m}$ ) sur superalliage base Ni (2mm), la décohésion et le contour de la fissure sont bien signalés par l'apparition de la tache blanche sur le dépôt EB-PVD de cette céramique à structure colonnaire. Expérimentalement, on constate que le diamètre de la fissure augmente proportionnellement avec l'énergie laser appliquée et de surcroît que cette évolution dépend de la taille du « spot » laser (Figure 92). C'est le fondement original du protocole LASAT-2D basé sur le dimensionnement de la tache blanche et de la fissure interfaciale correspondante.

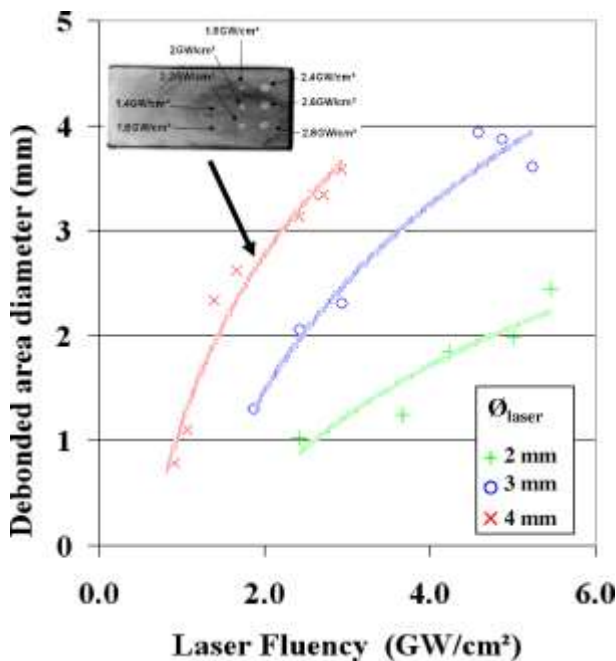


Figure 92 : Relevé expérimental LASAT-2D « face arrière » sur dépôt  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ , [AICL21]

On explique ce type de relevé par les effets de courbure et d'atténuation en périphérie de l'onde de choc (effets 2D) qui se traduisent in fine par un gradient de la contrainte de traction maximale supportée par l'interface (Figure 93). Dans la Figure 93, la partie (A) de l'onde est caractéristique d'un chargement 1D tandis que la partie (B) décroissante correspond aux effets 2D qui donnent naissance au LASAT-2D. En effet, dans la Figure 92, on remarque bien qu'à partir de la taille de la tache laser sélectionnée (pour une épaisseur de système donnée) va dépendre le seuil d'apparition de la tache et la nature de l'évolution du diamètre en fonction du flux laser incident. C'est sur cette dernière évolution que l'on bâtit le protocole d'un nouvel essai LASAT.

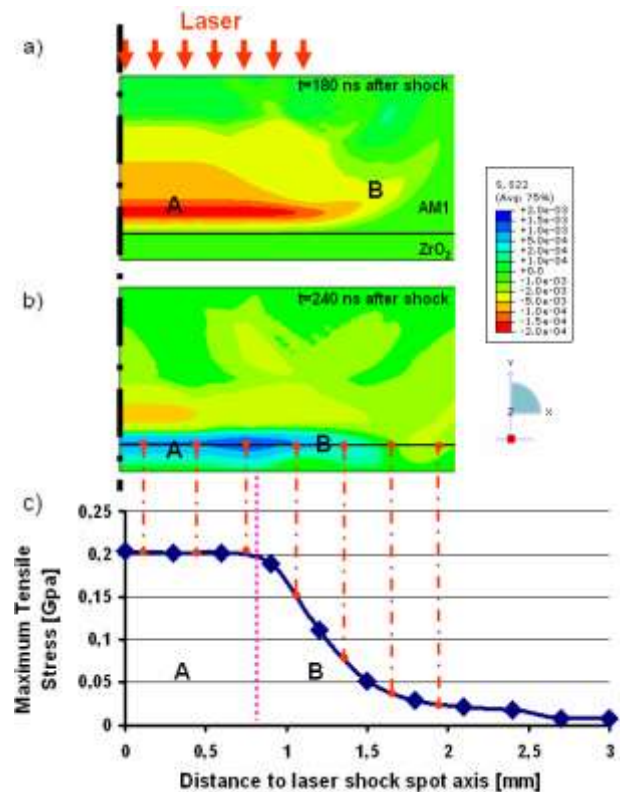


Figure 93 : Champ de contrainte par onde de choc dans un système  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  : onde incidente (a), réfléchie (b), gradient radial de traction dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (c), [RICL23]

A partir de ce protocole expérimental, la contrainte mécanique de traction uniaxiale maximale est calculée par éléments finis avec Abaqus/Explicit en introduisant un critère de rupture. On décrit facilement ce critère à partir d'un profil comme dans la Figure 93-c établi pour une condition laser donnée. Si l'on considère un seuil de rupture en GPa pour une valeur située dans la zone de gradient (B) alors le diamètre de la fissure correspondante sera obtenu par projection sur l'axe du rayon considéré ( $\sigma_{22} = 50\text{MPa}$  ;  $\varnothing_{\text{fissure}} = 3\text{ mm}$  par ex.). La réciproque est vraie et dans l'absolu du protocole LASAT-2D, une seule tache blanche à mesurer serait suffisante pour remonter à une contrainte de rupture obtenue par calcul pour une condition laser donnée. On préférera tracer des abaques numériques pour représenter l'évolution de la taille de la fissure en fonction de flux laser incidents croissants pour un critère de rupture donné (seuil d'adhérence ou « cut-off ») puis superposer les abaques obtenus avec les points expérimentaux pour établir la résistance interfaciale de l'échantillon étudié. Ces travaux sont en cours et réclament une très bonne étude des caractéristiques de propagation des ondes de chocs dans les matériaux. Cela passe notamment

par la comparaison complète des signaux de vitesses « 2D » en surface libre obtenus par mesures expérimentales (VISAR) avec ceux issus de calculs par éléments finis avec endommagement (Fissure créée par élimination de mailles selon un critère simple de seuil à rupture « cut-off »). Un exemple de calcul (Abaqus/Explicit) représentatif du LASAT-2D est donné sur la Figure 94.

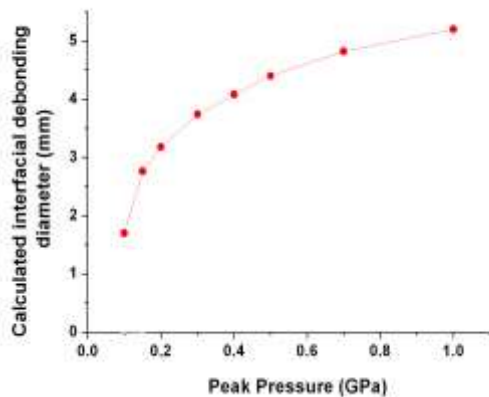


Figure 94 : LASAT-2D simulé avec endommagement « cut-off » = 80MPa pour un système  $ZrO_2-Y_2O_3/Al_2O_3/AM1$ , travaux en cours [TH13]

Si l'allure est respectée, la comparaison exhaustive avec les points expérimentaux est en cours d'achèvement pour une version aboutie du protocole LASAT 2D. Qualitativement, pour deux systèmes équivalents et une condition de choc laser donnée, on peut comparer les adhérences respectives par comparaison des diamètres de tache. La tache la plus grande traduit alors le dépôt le moins adhérent.

#### 5.3.2.3. Protocole LASAT-2D « face avant »

Actuellement, un protocole LASAT-2D « face avant » est développé spécifiquement mais il sera à traiter de façon analogue au LASAT-2D « face arrière ». Il s'agit d'une utilisation dédiée aux aubes de turbines revêtues de barrières thermiques par EB-PBVD qui pourra aisément être reprise pour d'autres systèmes de revêtements céramiques. A partir d'un choc laser côté céramique avec l'emploi d'une couche absorbante, on démontre qu'il est possible également de produire un graphe d'évolution de la tache blanche en fonction du flux laser incident comme c'est le cas en LASAT-2D « face arrière » (Figure 95.). L'onde de choc se propage en s'atténuant pendant un aller-retour dans le substrat et reste toujours conjointement combiné à un effet 2D d'atténuation radiale. On constate que

le diamètre de tache blanche évolue de façon similaire pour les deux épaisseurs en fonction du flux laser incident mais que les diamètres seront d'autant plus grands que l'épaisseur de substrat est petite. Un des avantages notables du LASAT-2D « face avant » est que l'onde de traction réfléchie au retour rejoint l'interface en premier avant de se propager ensuite dans le dépôt. On espère ainsi s'affranchir du problème reconnu de fissuration à l'intérieur du dépôt que l'on peut avoir en LASAT « face arrière ».

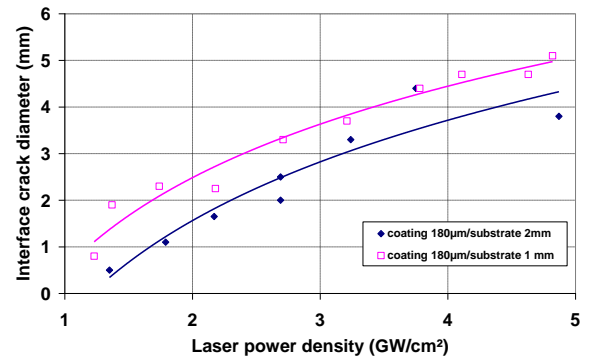


Figure 95 : Relevé expérimental LASAT-2D « face avant » sur dépôt  $ZrO_2-Y_2O_3/Ni(Al,Pt)/AM1$  ( $\phi_{laser}=3mm$ ), travaux en cours [TH15]

#### 5.3.2.4. LASAT-1D vs. LASAT-2D

Plus le diamètre de la tache laser est grand, plus l'on se rapprocherait de conditions 1D (mais jamais atteintes dans les cas exposés de la Figure 92). On démontre d'ailleurs dans le cadre du protocole LASAT-2D que le seuil LASAT-1D, correspondant à l'apparition de la tache blanche évoquée précédemment (cf. 5.3.2.1 ci-dessus), ne peut être comparé expérimentalement avec rigueur que pour un diamètre de tache laser donné. Ce qui traduit la nette remise en cause des hypothèses de calculs 1D pour nos systèmes étudiés. En exergue, comme cela est montré sur la Figure 92, on remarque que plus le diamètre de la tache laser est grand, moins il faut de densité d'énergie laser pour mettre en évidence un seuil de décohésion en LASAT-1D. Ceci ouvre des pistes de recherche importantes pour l'étude de la décohésion par choc laser pour des diamètres de tache laser se rapprochant des conditions 1D (diamètre > 5x plus grand que l'épaisseur de cible). On peut ainsi espérer se rapprocher de diamètres de décohésion supérieurs à 10mm. Ceci laisse entrevoir des comparaisons plus représentatives avec l'essai par plots collés qui utilise des pions de 25mm. On peut d'ores-et-déjà envisager des essais sur des pions identiques



testés par plot collé et par LASAT-1D.

---

#### 5.4. Evaluation de la résistance interfaciale de dépôt épais de céramiques par LASAT

---

L'essai LASAT permet de pratiquer une mesure de l'adhérence de systèmes revêtus de céramiques et soumis à une rupture dynamique. Le calcul mécanique de l'adhérence se fonde sur la contrainte maximale de traction en mode I selon des hypothèses 1D ou 2D de propagation des ondes de choc. Que ce soit selon le protocole LASAT-1D (recherche d'un seuil de décohésion pour des densités de puissance laser croissantes) ou le protocole LASAT-2D (évolution de la taille de la fissure pour des densités de puissance laser croissantes), LASAT permet une évaluation directe d'une résistance interfaciale et peut être utilisé facilement à des fins comparatives semi-quantitatives via la lecture directe de la densité de flux laser. La comparaison sera supposée valable dès lors que l'on considère la même source laser, le même confinement, le même diamètre de tache laser et des épaisseurs de cible identiques. Dès lors, l'atout prépondérant de l'essai LASAT est que la méthode est sans contact et praticable sur de simples plaques revêtues. Le temps d'exécution et d'observation de la tache blanche étant très rapide, on peut facilement opérer un contrôle comparatif de la résistance mécanique de l'interface. Le contexte scientifique mis en avant dans la thématique vise à beaucoup simplifier l'accès à une mesure de l'adhérence des dépôts céramiques aux différents stades de développement, de fabrication ou de vie d'un dépôt. Trois voies d'utilisation de l'essai LASAT s'ouvrent à la recherche : la première concerne le stade de la conception d'un dépôt et vise à réaliser une interface la plus résistante possible pour des combinaisons de matériaux de plus en plus évoluées intégrant pré- et post-traitements en sus du procédé d'élaboration lui-même. C'est la conception ou « design » d'interface. En seconde voie d'utilisation, on peut opérer un suivi de l'adhérence pour des conditions de vieillissement (par exemple cyclage thermique, tenue à la corrosion, etc.). C'est le suivi d'adhérence pour des interfaces dites « évolutives » que l'on peut pratiquer *ex situ* mais également *in situ* grâce à la facilité de transport du rayon laser. La dernière voie envisagée à ce stade du développement et de

la maîtrise de l'essai LASAT est de proposer un véritable outil de contrôle de l'adhérence qui pourrait être employé industriellement. Ce contrôle est par essence destructif mais une originalité forte consiste à envisager un mode non destructif à partir de chocs laser réalisés en deçà du seuil de décohésion.

##### 5.4.1. LASAT & Conception ou « design » d'interfaces

La préparation d'une interface céramique/métal d'un dépôt par voie physique est souvent limitée à une opération de sablage. De façon plus élargie, on entend par conception ou « design » d'interfaces toutes opérations visant à modifier l'état morphologique, physico-chimique ou mécanique de l'interface. Il est difficile de lister toutes les actions possibles lors du procédé permettant d'agir sur ces états. C'est d'ailleurs une source d'innovation scientifique et technologique importante. Par ailleurs, il faut pouvoir combiner ces trois états pour réaliser une liaison d'interface satisfaisante. De surcroît, si l'on agit sur un état cela impacte presque toujours les autres de façon bénéfique ou néfaste. Il y a donc réellement un intérêt à pouvoir corroborer la mise-en-œuvre d'un design d'interface avec une mesure d'adhérence.

###### 5.4.1.1. Aspects morphologiques

Dans le domaine des dépôts projetés les aspects morphologiques sont ramenés généralement à une rugosité de la surface du substrat évaluées actuellement par des mesures 2D de rugosité ( $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_t$ ,  $R_q$ ). Du côté de la matière projetée par plasma, c'est beaucoup plus difficile d'appréhender et de mesurer les aspects morphologiques qui proviennent surtout des caractéristiques de l'étalement des particules individuelles et de la surface effective de contact qui en découle, notamment en fonction de la forme des aspérités présentes. Dans le domaine de l'EB-PVD pour les dépôts de zircone, la tenue mécanique du dépôt est également associée à une rugosité obtenue par sablage du substrat. Mais du côté de la matière condensée par EB-PVD, la morphologie du contact céramique/métal est beaucoup plus continue qu'en projection plasma. En effet, on a une première couche céramique fine (~500 nm) et dense issue des premiers stades de germination puis une croissance colonnaire caractéristique de la couche colonnaire épaisse et poreuse (Figure 96).



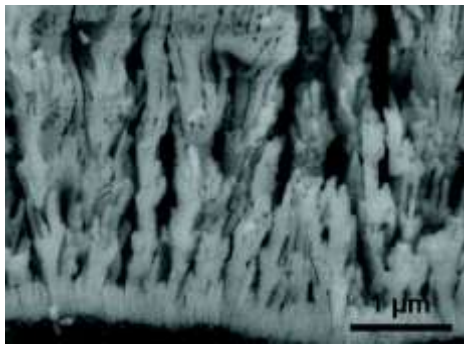


Figure 96 : Interface et zone de début de croissance d'un dépôt  $ZrO_2-Y_2O_3$  par EB-PVD, [TH13]

On illustre bien l'emploi de LASAT-1D associé aux aspects morphologiques sur des dépôts HAP/TA6V. Par exemple, dans la Figure 97 est décrit l'impact du sablage par rapport à un substrat lisse sur le seuil d'adhérence LASAT. Le cas d'un substrat lisse est démonstratif puisque le dépôt ne peut se construire et conduit à un substrat nu par défaut d'adhérence. Le gain entre un sablage « doux » et « fort » existe mais reste limité par rapport à l'apport réel d'une sous-couche Ti en APS de rugosité un peu plus élevée. Une étude plus approfondie devrait viser à mieux relier les données morphologiques de la rugosité (autres que Ra qui est très limité) en regard de la taille des lamelles étalées (plus ou moins étalées dans le cas de HAP).

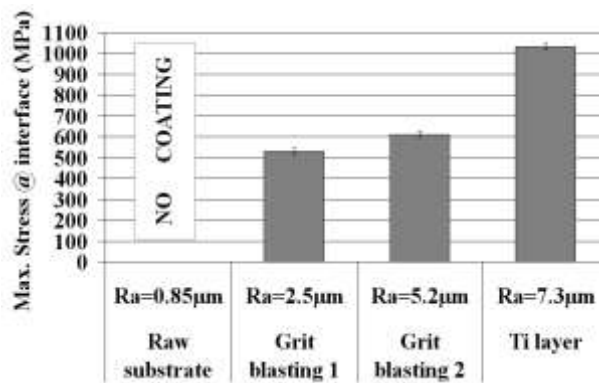


Figure 97 : LASAT-1D sur dépôt HAP/TA6V en fonction de la rugosité du substrat, [RICL21]

En revanche, si l'on recherche un effet morphologique possible associé à l'étalement des particules et varié par l'emploi d'un préchauffage périphérique par plaques chauffantes à différentes températures, l'effet sur l'adhérence mesurée par LASAT-1D est non avéré dans cette gamme de température et pour ces paramètres du procédé plasma d'hydroxyapatite. On attribue ce résultat un peu inattendu au fait que pour le matériau HAP, l'état des particules avant impact n'est pas suffisamment fluide en volume pour satisfaire aux critères reconnus pour l'étalement d'une

gouttelette, notamment l'existence d'une température de transition favorisant celui-ci. Il se peut aussi, mais c'est peu probable, que cette température de transition soit plus élevée que 270°C pour le couple TA6V/HAP. Par ailleurs, dans nos essais, le préchauffage fut mené par des plaques chauffantes, ce qui peut contribuer à limiter les comparaisons avec un pré-chauffage usuellement opéré par le plasma avant dépôt. Un préchauffage par plasma peut donner des températures de surface plus élevées et modifier de façon plus notable l'état d'oxydation juste avant impact. Ces résultats mériteraient d'être comparés avec d'autres couples de matériaux.

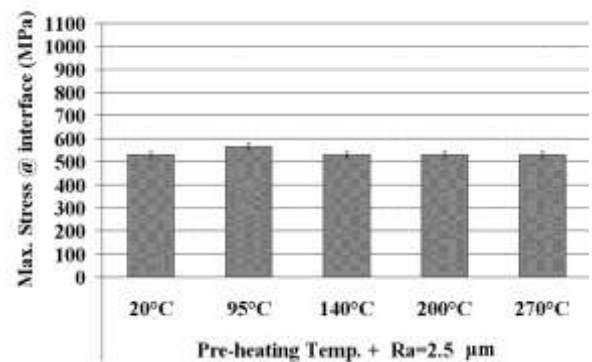


Figure 98 : LASAT-1D sur dépôt HAP/TA6V pour différentes températures du substrat, [RICL21]

Il existe des procédés autres que le sablage pour structurer morphologiquement une surface métallique par des motifs aléatoires ou réguliers (micro-usinage mécanique, laser ou FIB ; attaque chimique ; dépôt d'une sous-couche rugueuse par projection plasma ou cold spray, etc.). Cela permet de modifier l'état morphologique du substrat à différentes échelles : nanométrique, micrométrique voire millimétrique. Pour aller plus avant, il faudrait cependant pouvoir relier mieux les propriétés morphologiques 3D de l'interface (et non simplement 2D) aux caractéristiques du « remplissage » des motifs aux échelles considérées par la matière. Ce remplissage peut lui aussi être varié à l'échelle considérée par le biais des nombreux paramètres du procédé de dépôt (éventuellement procédé combiné avec un autre) pour une morphologie donnée.

#### 5.4.1.2. Aspects physico-chimiques

Les phénomènes physico-chimiques à l'interface concernent surtout les espèces qui seront intercalées entre le substrat et la matière déposée. Cela intègre par exemple les pollutions ou molécules adsorbées qui peuvent avoir un impact

direct sur l'adhérence. On s'intéresse surtout à l'oxydation native ou provoquée qui est un critère très important pour la maîtrise des interfaces céramique/métal. D'ailleurs dans le domaine des barrières thermiques par EB-PVD, la couche de zircone est condensée sur une couche d'alumine préalablement formée *in situ* sur le métal juste avant le dépôt final de céramique. On forme ainsi volontairement un système tricouche  $ZrO_2$ - $Y_2O_3/Al_2O_3/Ni(Al,Pt)$ -AM1 dont l'adhérence de la couche céramique brute de fabrication est directement liée à la présence de cette fine couche d'alumine issue de l'oxydation du métal. La nature cristalline plus ou moins stabilisée de cette alumine peut affecter l'adhérence initiale et également la tenue à l'écaillage à chaud. On voit donc que les aspects physico-chimiques interfaciaux et la présence d'une couche d'oxyde, même très fine, peut affecter drastiquement la liaison céramique/métal. On montre cela de façon claire sur les dépôts plasma à travers l'essai LASAT-1D appliqué aux dépôts HAP réalisés sur des substrats de TA6V sablés et prétraités au four sous air à 700°C (Figure 99).

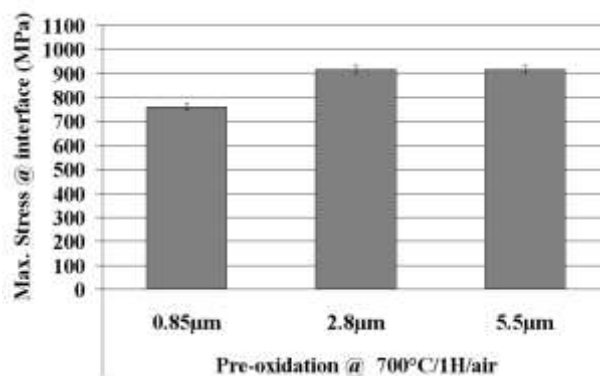


Figure 99 : LASAT-1D sur dépôt HAP/TA6V pour différentes rugosités de substrat oxydés, [RICL21]

On montre d'abord qu'une couche d'oxyde  $TiO_2$  (rutile) de quelques microns d'épaisseur sur un substrat lisse ( $R_a = 0,85\mu m$ ) conduit à la formation d'un dépôt tandis que sans oxyde sur substrat brut le dépôt n'est jamais formé (cf. Figure 97). On montre de surcroît que ce substrat lisse oxydé présente une adhérence supérieure à celle d'un substrat rugueux non oxydé. En revanche, les substrats rugueux également oxydés sont sensiblement plus adhérents que le substrat lisse oxydé. On démontre ici les effets conjugués de la morphologie et de la physico-chimie de l'interface. Si l'oxydation n'affecte pas la rugosité initiale (mesurée par un palpeur), on superpose un motif de microrugosité (voire nano-rugosité) par l'oxydation dont la résultante macroscopique

est susceptible de contribuer drastiquement à la tenue mécanique de la liaison. Ceci préfigure des modifications morphologiques multi-échelles bénéfiques à la liaison. Il reste également à considérer la nature de la liaison entre  $TiO_2$  et HAP dont on remarque que le contact se fait de façon prépondérante avec la phase amorphe à l'interface (Figure 100). Des observations fines au MET seraient à conduire pour valider une hypothèse d'interface  $Ti/TiO_2/HAP$  épitaxiée favorable à un arrangement continu et fort des interfaces tel que démontré par LASAT.

On montre ici un nouvel exemple d'interface complexe que l'on pourrait qualifier d'interface « multimatériel » ou d'interface « multicouche ». Ce dernier terme semble mieux adapté dans le cas de l'oxydation et l'on peut dès lors envisager des nouvelles solutions pour faire évoluer de façon maîtrisée des interfaces multicouches à partir de considérations physico-chimiques comme l'oxydation contrôlée ou encore la réalisation de couches minces adaptées par des procédés consacrés (PVD, CVD, sol-gel, etc.).

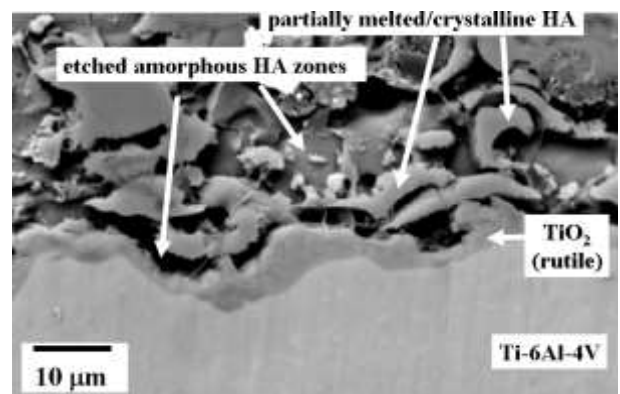


Figure 100 : Interface HAP/TA6V avec substrat sablé oxydé (attaque chimique  $HNO_3$ ), [RICL21]

#### 5.4.1.3. Aspects mécaniques

Les aspects mécaniques sont beaucoup plus difficiles à appréhender d'un point de vue expérimental. Ils résultent pour partie des aspects morphologiques et physico-chimiques à travers la genèse des contraintes résiduelles (macro- et microscopiques) dans les différentes phases qui composent l'interface biomatériaux ou multi matériaux. La maîtrise des contraintes résiduelles est donc une des clés pour approcher finement un design d'interface. Cela touche les contraintes internes avant le dépôt qui seront relaxées plus ou moins pendant le procédé, aux contraintes d'origine thermique créées *in situ* pendant le procédé de dépôt. Les aspects mécaniques dépendent bien évidemment des propriétés

mécaniques en relation avec la nature hétérogène des céramiques projetées. Il y a donc un intérêt à mesurer ces contraintes par les méthodes conventionnelles dans le dépôt et si possible près de l'interface (DRX, méthodes du trou incrémental, diffraction des neutrons, piezospectroscopie, etc.). Il s'agit toujours de relier ces aspects mécaniques avec l'adhérence mesurée par LASAT. On attend aussi de la méthode LASAT d'aider à cela par l'exploitation quantitative du cloquage (cf. Figure 88 p102) via le formalisme de Hutchinson.

La notion d'interface « multimatériau » peut être abordée mécaniquement par la prise en compte des écarts dilatométriques entre la céramique et le métal. Cela est traité souvent par l'emploi d'une sous-couche de complaisance ou encore d'une sous-couche à gradient de composition métal-céramique (cf. Figure 27 p67).

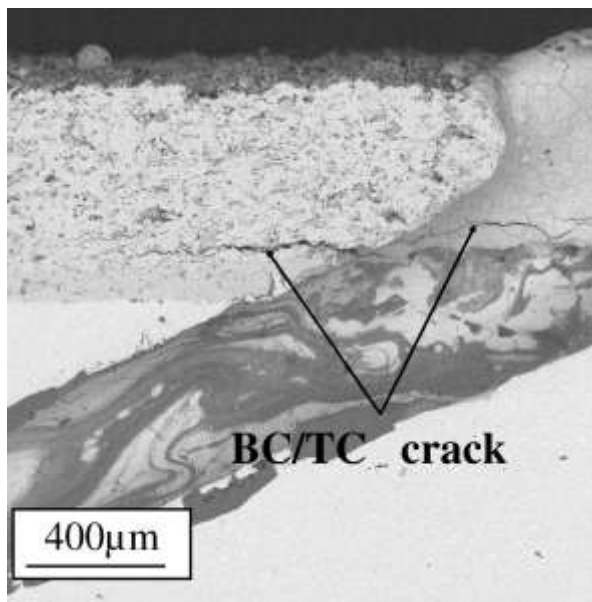


Figure 101 : Fissure interfaciale d'une barrière thermique plasma percée par laser, [AICL24]

A partir de ces études sur la tenue à la fissuration sous choc pour la mesure d'adhérence par LASAT, on rejoint facilement l'étude plus générale de la fissuration des liaisons céramique/métal pour un design d'interface donné éventuellement pour des modes de sollicitations particuliers. C'est le cas par exemple de l'étude de la fissuration par le perçage laser des barrières thermiques plasma (Figure 101) ou par le vieillissement à haute température des barrières thermiques EB-PVD. Dans ces cas particuliers d'étude, l'objectif est de trouver des designs d'interface susceptibles de limiter la propagation d'une fissure interfaciale. En première analyse les faciès de fissure en situation

réelle sont proches de ceux provoqués par LASAT. Il y a donc des analogies à rechercher et approfondir pour l'étude de la fissuration des interfaces.

#### 5.4.2. LASAT & Interfaces évolutives

L'adhérence de systèmes revêtus céramique/métal peut évoluer en service selon les conditions d'utilisation réelles ou d'essai en environnement représentatif. Il y a un vif intérêt pour le suivi de cette adhérence et plus généralement la tenue à la fissuration en relation avec l'évolution morphologique, physico-chimique et mécanique du système. La méthode LASAT permet d'envisager des mesures sur un même échantillon à différents stades de son évolution en fonction des caractéristiques évolutives de l'interface. Deux exemples d'application de l'essai LASAT, l'un *ex situ* l'autre *in situ* permettent d'illustrer cela.

##### 5.4.2.1. Suivi de l'adhérence par LASAT *ex situ*

Le premier exemple concerne le système barrière thermique EB-PVD pour différents nombres de cycles d'une heure à 1100°C sous air. L'observation des faciès de décohésion interfaciale (Figure 102) montre que la fissure provoquée par LASAT est localisée surtout à la base des colonnes de la céramique pour l'échantillon brut (rupture cohésive) tandis qu'après vieillissement la rupture est partagée dans la céramique ou juste à l'interface alumine/céramique (rupture adhésive).

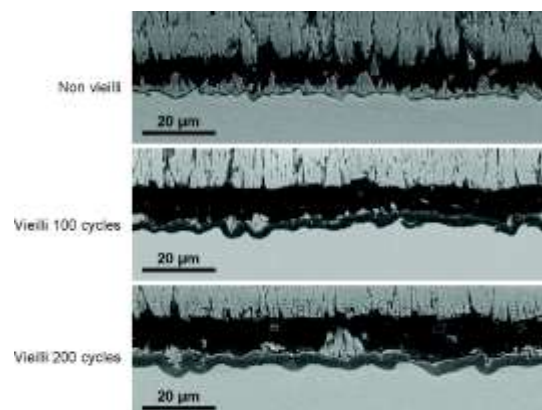


Figure 102 : Faciès de fissuration par LASAT de BT EB-PVD en fonction du vieillissement, [TH13]

Si l'on applique l'essai LASAT sur deux échantillons, l'un non vieilli et l'autre vieilli 100 cycles, le relevé expérimental de l'apparition (LASAT-1D) puis de la variation (LASAT-2D) de la tache blanche montre bien la différence de niveau d'adhérence (Figure 103).



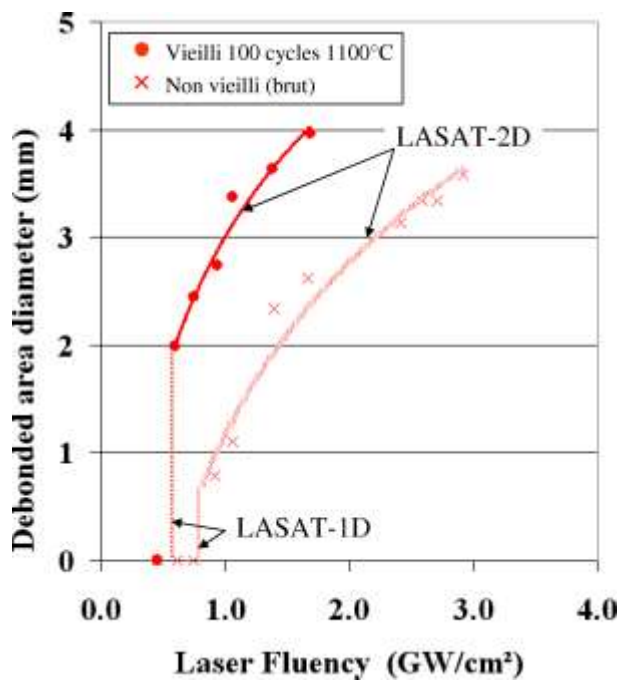


Figure 103 : Relevés expérimentaux de mesures LASAT-1D et LASAT-2D ( $\varnothing_{\text{laser}}=4\text{mm}$ ) sur BT EB-PVD brute et vieillie, [AICL21]

Qualitativement, pour des densités de flux laser croissantes, la première décohésion (LASAT-1D) apparaît pour une densité plus élevée pour l'échantillon brut que pour l'échantillon vieillie. De même, en LASAT-2D, pour une même densité on voit que le diamètre de la fissure sera beaucoup plus grand pour l'échantillon vieillie. Quantitativement, le calcul de seuil d'adhérence LASAT-1D avec le code SHYLAC donne respectivement 615MPa et 415MPa pour chacune des deux interfaces avant et après évolution. Les abaques LASAT-2D sont en cours d'étude pour corroborer ces mesures et ces valeurs. Il faut indiquer que l'évolution de l'interface et du dépôt peut influencer sur la propagation des ondes de choc. Cependant, en première analyse, les variations observées sont telles que l'on considère la comparaison représentative d'un abatement important de la tenue mécanique du dépôt qui subi le vieillissement.

#### 5.4.2.2. Suivi de l'adhérence par LASAT *in situ*

Le second exemple concerne le système HAP/TA6V pour différents temps d'immersion en solution SBF (Simulated Body Fluid). Une même plaque est immergée sauf sa face arrière qui est accessible au faisceau pour la mise en œuvre de l'essai LASAT (Figure 104). Le choc laser et le diagnostic de décohésion peuvent être fait sans que l'échantillon ne soit remis à l'air

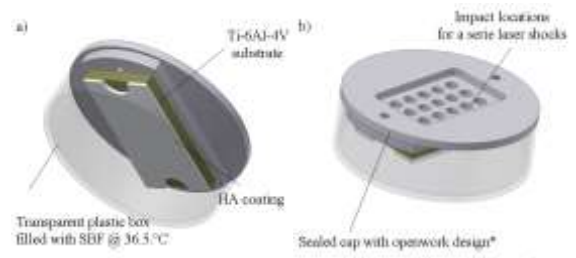


Figure 104 : Dispositif d'essai LASAT *in situ* en milieu physiologique, [RICL21]

Une expérience LASAT *in situ* en conditions *in vitro* sur 21 jours d'immersion a été tentée sur trois dépôts d'hydroxyapatite (référence HA#1 à #3) différents tels que le taux de cristallinité soit décroissant selon HA#3 > HA#1 > HA#2. L'observation du seuil par la tache blanche (au travers de la solution SBF), l'intégration dans le calcul SHYLAC d'un milieu aqueux pour la réflexion des ondes de chocs à la surface libre immergée de l'échantillon ont conduit au graphe de la Figure 105. On assiste à une décroissance de l'adhérence selon les temps d'immersion. Comme dans l'exemple précédent, il faut garder à l'esprit l'évolution de l'interface et du dépôt associé à la dissolution des espèces et à la croissance d'une couche externe d'apatite qui peut influencer sur la propagation des ondes de choc. Cependant, grâce à ce type de protocole LASAT en milieu aqueux on peut apprécier quantitativement un abaissement de l'adhérence qu'il serait très difficile voire impossible d'apprécier par d'autres méthodes en mode *ex situ*.

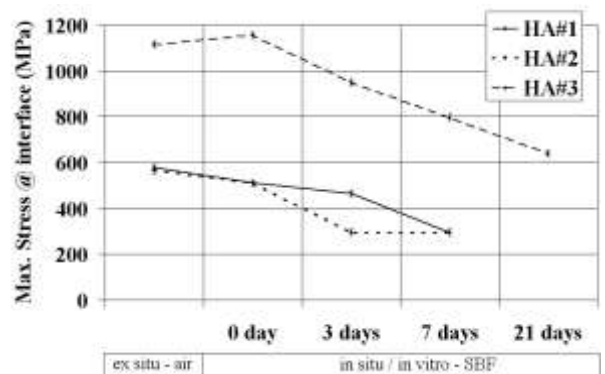


Figure 105 : Suivi de l'adhérence de dépôts HAP/TA6V mesurée par LASAT *in situ* en conditions *in vitro*, [RICL21]

#### 5.4.3. LASAT comme machine de contrôle

Les différentes voies de développement de l'essai LASAT : LASAT-1D et LASAT-2D voire LASAT-2D en mode mono-tache en face arrière ou face avant peuvent être reprises pour définir une machine intégrée pour le contrôle des dépôts à base de céramiques. Il existe récemment une telle



machine d'essai chez Boeing dédiée aux essais sur des grands panneaux composites multi-plis [52] pour laquelle est favorisée une approche LASAT-1D et dont la possibilité d'un usage en mode non destructif est déjà revendiquée. Dans ce cas de machine d'essai, le laser de choc et l'outil de diagnostic permettant le contrôle de décohésion via la mesure de vitesse en surface libre (VISAR ou Transducteur acoustique) sont intégrés et une sonde spéciale transportable. L'ensemble est piloté et les signaux sont traités informatiquement.

Dans le cas des dépôts à base de céramiques et de pièces industrielles ou échantillons témoins revêtus, on peut maintenant envisager une démarche d'intégration similaire vers un outil de contrôle robuste et dédié. Actuellement, le cas des aubes de turbines revêtues de barrière thermique illustre bien les possibilités d'un essai LASAT-2D en face avant sur pièce en mode destructif par la détection d'une tache blanche comme trace visuelle de la fissure.

La poursuite des travaux scientifiques actuels combinant l'application de LASAT et l'étude des interfaces céramique/métal pour d'autres cas reposent sur 3 axes à moyen et longs termes :

- Introduire de façon fiable à travers la garantie de l'innocuité, le LASAT CND qui est un axe nouveau pour approcher l'adhérence des dépôts bruts de fabrication ou pendant la durée de vie,
- Comparer quantitativement avec d'autres essais type plots collés en vue de les remplacer et d'aider à intégrer le LASAT au niveau des bureaux d'études,
- Etendre la connaissance autour des méthodes non destructives de détections de défauts interfaciaux.

Ces développements se font également en fonction des nombreux autres potentiels de l'essai LASAT que ce soit pour le contrôle qualité ou pour l'étude des interfaces.

---

## 5.5. Potentiels de la méthode LASAT

---

En plus des configurations déjà évoquées, les possibilités d'emploi de la méthode LASAT sont très nombreuses. Même si il s'agit d'un chargement dynamique, c'est un outil riche pour l'étude de la tenue mécanique des liaisons pour des configurations ou cas d'espèce ou il n'existe pas de méthodes pour aborder l'adhérence en

traction. Dans ce paragraphe, il est fait état de cas avec des expériences préliminaires qui permettent d'entrevoir déjà des retours très prometteurs pour la mise en œuvre de la méthode.

Ainsi, **LASAT sur des dépôts fins** ( $< 20 \mu\text{m}$ ) lorsque les assemblages de plots collés deviennent trop sensibles à la présence de la colle, le LASAT peut être pratiqué. Une limite à estimer encore concerne plutôt l'appréciation de l'épaisseur minimale d'une couche de dépôt susceptible d'être décollée par LASAT. Cette limite en épaisseur à étudier rejoint celle de l'application de l'essai **LASAT sur lamelle isolé** ou population de lamelles isolées dont on a montré déjà dans nos travaux quelques résultats encourageants sur lamelles cold spray. Egalement, si on se réfère aux limites de l'essai par plot collé sur dépôts épais, on montre que l'on peut appliquer le **LASAT sur des liaisons céramique/polymère** que l'on a étudié dans le cas de dépôts plasma HAP/PEEK et pour lesquels le collage de plot à chaud est exclu à cause de la nature thermosensible du substrat. Pour des liaisons pour lesquelles le plot collé peut être inadapté car l'adhérence est supérieure à la tenue à rupture de la colle, alors on montre que le choc laser est une technique qui permet de pratiquer une décohésion. Cela concerne certaines liaisons de dépôts métal/métal mais aussi des dépôts à base de céramique comme le cas de **LASAT sur dépôts HVOF WC-Co/base Ni**.

Fort des expériences LASAT réalisées *in situ* comme le **LASAT sous eau**, on peut mettre en pratique cette technique en température [53] et proposer le **LASAT in situ à chaud**. Des premiers essais ont été faits sur un dépôt d'alumine avec la machine LASAT du laboratoire du centre des matériaux équipée d'un four à lampe à  $1100^\circ\text{C}$  (Figure 106). Il est donc possible d'opérer un tir laser à chaud et observer la tache blanche à froid. Il est également possible d'effectuer un cycle à chaud et de pratiquer l'essai à froid après chaque cycle (essai fatigue thermique). Un tir et un diagnostic à chaud ne peuvent être faits actuellement qu'avec des techniques interférométriques.

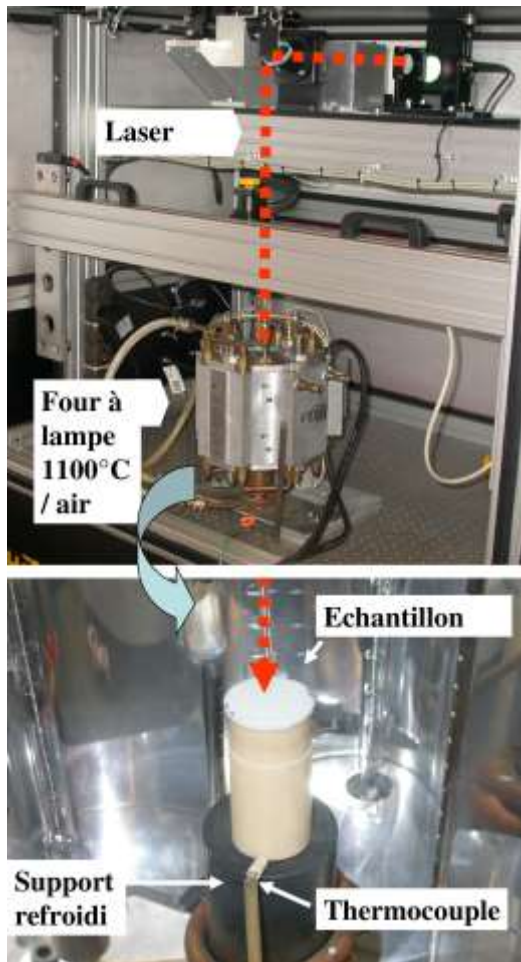


Figure 106 : Vue d'ensemble du montage « LASAT à chaud » du Centre des Matériaux

A ces mesures de tenue mécanique par LASAT, on peut ajouter des études mécaniques associées au cloquage des couches provoquées par LASAT et à la mise en place d'une méthode visant à déterminer les contraintes résiduelles à partir du formalisme de Hutchinson (cf. 5.3.1.3 p102).

En parallèle à ces analyses des systèmes revêtus, on voit que LASAT est également un outil « d'usinage » pour générer des fissures interfaciales circulaires de taille choisies. Ces fissures calibrées peuvent avoir de nombreuses utilisations à des fins mécaniques (étude de taille de défauts critiques pour la tenue à chaud, pré-fissuration pour essais mécanique, etc.).



## 6. Projet de recherche

### 6.1. Contexte et démarche générale

A l'aune des travaux exposés dans la thématique, mon projet de recherche sera consacré particulièrement à l' *élaboration de systèmes revêtus par voie physique à base de céramique avec tenue mécanique interfaciale améliorée*. Il reposerait sur la possibilité de mener l'étude de l'adhérence et de la tenue à la fissuration d'interfaces céramique/métal avec en parallèle l'élaboration des microstructures et la préparation des interfaces. L'ambition de ce projet de recherche est double. En s'appuyant sur les développements récents des technologies de dépôt, il s'agira d'une part de faire évoluer la conception des interfaces et des microstructures des dépôts pour les améliorer mécaniquement par une meilleure maîtrise du procédé de revêtement étudié. Cela passe éventuellement par l'emploi de procédés combinés pour modifier l'état morphologique, physico-chimique ou mécanique de l'interface. D'autre part, comme la stratégie de ce projet repose sur la possibilité d'évaluer la tenue mécanique d'interfaces hétérogènes comme les liaisons céramique/métal dès le stade de l'élaboration, on souhaite développer plus avant l'essai LASAT comme outil de choix pour quantifier simplement la résistance interfaciale mesurée sur une éprouvette simple. Les retombées du projet devraient permettre d'améliorer la maîtrise des procédés, d'augmenter les données qualitatives et quantitatives des caractéristiques mécaniques des interfaces de systèmes revêtus de multimatériaux pour des architectures lamellaires ou colonnaires plus ou moins poreuses. Ceci devrait concourir à limiter les endommagements en service de pièces industrielles revêtues par une démarche élaboration-caractérisation essentiellement basée sur l'expérience dans un premier temps du projet. A terme, ces données devraient pouvoir alimenter des calculs numériques prédictifs de dimensionnement et de durée de vie de pièces revêtues en fonction des architectures créées.

### 6.2. Thèmes de recherches à développer

Ces thèmes de recherche sont consacrés actuellement à des systèmes assez traditionnels de dépôts céramiques à structures lamellaires (projection plasma) ou colonnaires (EB-PVD) :

barrières thermiques en zircone, dépôts d'hydroxyapatite, dépôts d'alumine. Il s'agit pérenniser certains systèmes et à moyen terme d'aller vers des revêtements de nouvelles générations dont certains peuvent déjà être identifiés.

#### 6.2.1. Nouvelles conceptions d'interface

L'apparition de procédés nouveaux de projection ou l'emploi de procédés combinés de pré- ou post-traitements permet d'envisager de nouvelles interfaces ou de faire évoluer certains systèmes de revêtements céramique/métal existants. Si l'on définit la conception d'interface de dépôts céramiques par les caractéristiques morphologiques, physico-chimiques ou mécaniques, alors on peut répertorier les cas d'étude qui paraissent intéressants actuellement. Certains pourraient déboucher sur des applications industrielles.

- Sous-couche par cold spray pour l'accrochage de dépôts céramiques

Les dépôts cold spray conduisent à des couches rugueuses, fortement écrouies exemptes d'oxyde plus ou moins poreuses. Dans ce cas, on modifie donc drastiquement la conception de l'interface selon les trois critères de définition. Si l'on est capable d'assurer une bonne liaison métal/métal (ce qui constitue un des enjeux dans le domaine des dépôts cold spray) alors on pourrait envisager l'étude du remplacement des sous-couches actuellement réalisées par projection plasma sous air ou sous vide (dépôts pour prothèse biomédicale TA6V/Ti/HAP ou de barrière thermique Ni/MCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par exemple).

- Dépôts, sous-couches à gradient ou interfaces « composites » :

En privilégiant plutôt l'aspect mécanique de la conception d'interface pour l'accommodation des matériaux projeté en mélange, on modifie donc la conception d'interface en créant une interface volumique composite. Même si le concept n'est pas très novateur en projection plasma, il paraît intéressant de l'actualiser pour satisfaire la tenue à la fissuration de plus en plus sévère. Par ailleurs, il est intéressant d'explorer la réponse à l'essai LASAT de ce type de liaison avec des couches à gradient réparti sur une forte épaisseur.



Incidentement, par la mise en place de ce thème de recherche on peut envisager la possibilité d'examiner de nouveaux dépôts composites céramique/métal obtenus par cold spray et utilisés comme sous-couche à gradient.

- Métallisation de substrat céramique plasma par cold spray et structuration par faisceau d'énergie

Des exemples de dépôts de cuivre sur substrats céramiques projetés plasma existent pour des applications électriques ou thermiques. Ce cas d'espèce paraît intéressant à examiner du point de vue de l'étude des interfaces (morphologie) et de l'adhérence pour la compréhension des phénomènes d'adhérence. Par ailleurs, il paraît intéressant de combiner cette métallisation avec une préparation par faisceau laser sous forme d'ablation de la matière céramique afin de créer des motifs structurés facilitant l'ancrage des particules cold spray (cf. Figure 107). Un autre type de faisceau comme un faisceau ionique (FIB) pourrait également être envisagé.

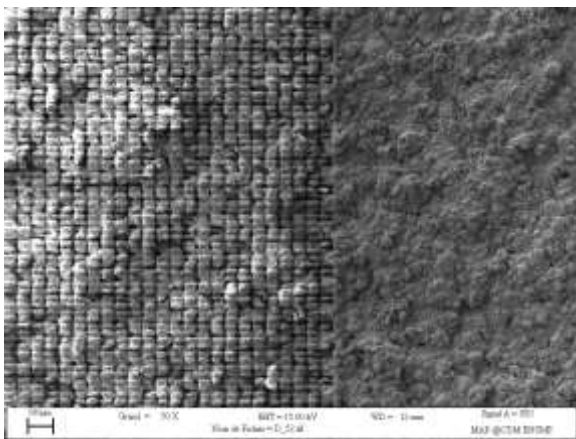


Figure 107 : Exemple de dépôt plasma céramique d'alumine structuré laser (gauche) et brut (droite) ; [d'après projet Carnot Coldlase]

- Dépôts plasma de céramique sur polymère

On souhaiterait étendre le champ d'investigation vers de nouvelles interfaces de dépôts céramiques issues de liaisons polymère/céramique. Il s'agit d'établir les critères prépondérants associés aux phénomènes d'adhérence (morphologiques ? mécaniques ? physico-chimiques ?) et également d'étendre les capacités de l'essai LASAT vers d'autres natures de liaisons. De premiers essais concluants et des pistes de recherche existent avec un intérêt certain dans le domaine biomédical (ex : HAP/PEEK) car les essais avec collage d'éprouvette à chaud sont inenvisageables pour ces combinaisons de matériaux.

## 6.2.2. Nouvelles microstructures de dépôts céramiques

Les récents développements et la commercialisation de nouveaux procédés industriels de projection ouvrent des pistes de développements pour de nouvelles générations de dépôts céramiques. Il ne s'agit plus de partir d'un état fondu de la matière mais d'un état solide si l'on considère le procédé cold spray par exemple ou encore d'un état vapeur si l'on traite une poudre par plasma sous vide poussé tel qu'en PS-PVD (procédé Sulzer-Metco). Il est donc possible de créer de nouvelles microstructures beaucoup plus variées et très éloignées des structures lamellaires traditionnelles obtenues en projection thermique. Actuellement, les caractéristiques de ces nouvelles microstructures en relation avec les paramètres des procédés sont encore mal élucidées. Cela ouvre un champ d'investigation et de recherche très riche dans le domaine du génie des matériaux et interfaces pour l'application des revêtements céramiques. Ce champ nouveau est de surcroît fortement porteur d'innovation. Pour ces deux cas de procédés bien différents que sont le plasma sous vide poussé ou le cold spray, on sait déjà que les caractéristiques de la poudre de départ sont primordiales pour bien établir la relation poudre-procédé-dépôt. Dans le cas présent, on cherchera donc à collaborer avec des laboratoires experts en synthèse de poudre et en même temps, des poudres commerciales seront recherchées et étudiées. On sait également que le contrôle de l'atmosphère de projection et de la température du dépôt grâce à l'emploi d'une chambre comme le CAPS reste un levier important pour la maîtrise des procédés, du mode LPPS en particulier. Pour cela, dans le cadre du projet de recherche à moyen terme on souhaiterait pouvoir explorer la projection sous atmosphère contrôlée que ce soit en plasma sous vide poussé et en cold spray.

- Dépôts de céramique par cold spray

Selon l'expérience dans la bibliographie, il convient plutôt de chercher des poudres adaptées (agglomérées finement divisées et poreuses) pour envisager des couches épaisses de céramiques directement par cold spray. Ces dépôts particuliers présentent une microstructure de grains consolidés mise en évidence dans la Figure 108 par une zone d'arrachement au centre de la coupe métallographique. Ce champ d'étude des dépôts de céramique par cold spray reste très

ouvert et hautement exploratoire notamment sur les mécanismes de l'adhérence mais pourrait avoir des retombées industrielles lorsqu'il s'agit de préserver la nature chimique de la céramique dans le dépôt (HAP,  $\text{TiO}_2$ ,...).

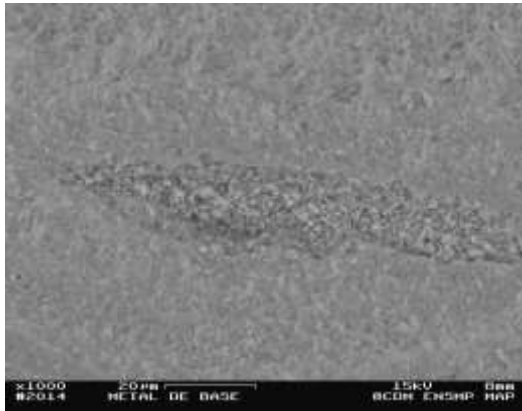


Figure 108 : vue MEB d'un dépôt cold spray  $\text{TiO}_2$   
[communication M.Yamada, étude C2P]

Pour étendre les possibilités de contrôle du procédé cold spray pendant la création du dépôt, il serait possible d'utiliser l'enceinte CAPS sous vide pour réaliser les dépôts sous atmosphère contrôlée. Il s'agit d'une part de modifier les conditions de vitesse et d'impact des particules par l'emploi du vide mais également de contrôler mieux les conditions d'oxydation du substrat pendant le dépôt. Ce projet de dépôt cold spray de céramique en chambre CAPS aurait des retombées également sur la projection cold spray des métaux sous atmosphère contrôlée.

- Dépôts de céramique par PS-PVD

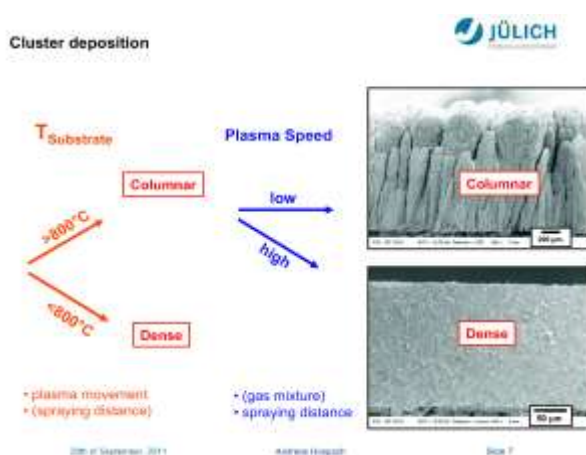


Figure 109 : Structure dense ou poreuse par le procédé PS-PVD (travaux A.Hospach, FZ Jülich)

L'objectif de ce projet viserait à étudier des microstructures et interfaces obtenues par PS-PVD. Le procédé et l'équipement développé par Sulzer-Metco est actuellement destiné

principalement aux applications de barrières thermiques colonnaires de nouvelles générations. Le PS-PVD est en concurrence avec le procédé EB-PVD pour les pièces qui présentent des zones aveugles ou pour des pièces de plus grandes dimensions. Il y aurait donc un intérêt à court terme pour étudier ces nouvelles microstructures colonnaires de barrières thermiques en comparaison au procédé EB-PVD. Cela toucherait notamment la microstructure et l'interface via l'adhérence par LASAT et la tenue au cyclage thermique. Au-delà de cette application barrières thermiques, on constate que la maîtrise des conditions de dépôts PS-PVD ouvrirait un grand choix de possibilités pour « architecturer » des dépôts céramiques denses ou poreux en contrôlant la croissance de la structure plus ou moins colonnaire (cf. Figure 109). La possibilité de travailler à haute température avant et pendant la construction du dépôt conduit également à considérer l'oxydation contrôlée des substrats avant projection et la résultante sur l'adhérence en fonction de la nature et des caractéristiques de la couche d'oxyde. Il s'agit là d'un procédé très novateur qui pourrait être facilement introduit à moyen terme dans l'enceinte CAPS du C2P par l'intermédiaire d'une opération de mise-à-jour de l'installation plasma.

### 6.2.3. Développement de l'essai LASAT

L'essai LASAT ou plutôt les essais LASAT 1D et 2D sont applicables aux dépôts céramiques. On peut résumer ce qui distingue les deux voies d'essai LASAT selon l'allure du profil de la contrainte maximale de traction subie à l'interface substrat/dépôt : profil constant en créneau (LASAT-1D) ou à gradient radial (LASAT-2D) comme illustré dans la Figure 110. La connaissance théorique et appliquée de l'une et l'autre des configurations de l'essai LASAT peut être avantageusement renseignée et approfondie grâce à l'étude des dépôts céramiques. En effet, pour cette classe de dépôts avec les épaisseurs de couches usuelles des applications, la fissure à l'interface est aisément mise-en-œuvre, détectée et mesurée par voie non destructive dans la plupart des cas. Ainsi, on visera à rendre la mesure d'adhérence totalement robuste et fiable pour des cas conventionnels et des applications industrielles spécifiques. Il s'agira aussi d'étendre plus avant l'emploi de l'essai LASAT pour de nouveaux cas pour lequel les essais conventionnels sont caduques, trop longs ou trop

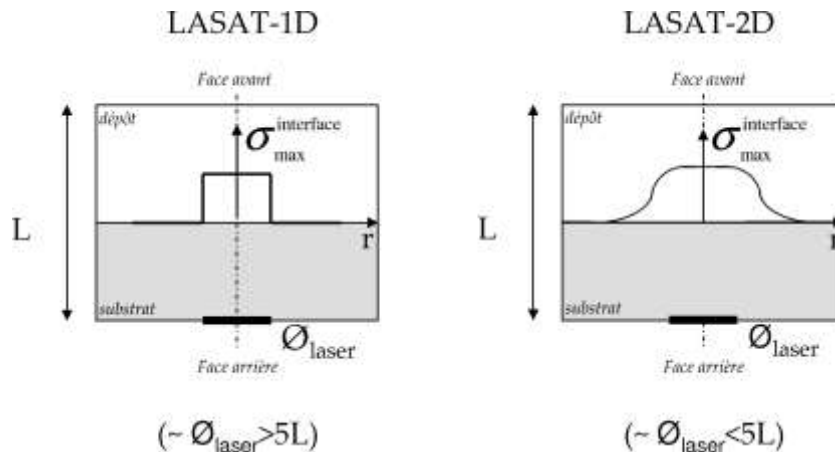


Figure 110 : Principes LASAT-1D et LASAT-2D

complexes et ce, en relation avec la maîtrise aboutie des conditions de choc 1D et/ou 2D selon ces cas.

Ces conditions dépendent des caractéristiques figées de la source laser de la machine LASAT du C2P ( $\tau_{\text{pulse}}=5,2 \text{ ns}$  ;  $\varnothing_{\text{max}}=22 \text{ mm}$ ,  $E_{\text{max}} : 2 \text{ J}$ ,  $\lambda=532 \text{ nm}$ ) mais pourraient être reprises sur d'autres sources laser. A partir de notre expérience actuelle, pour un système substrat/dépôt donné, avant de pratiquer une gamme croissante de puissances du laser et afin de favoriser la décohérence essentiellement à l'interface, on doit pouvoir sélectionner de façon adaptée :

- L'épaisseur de l'échantillon,
- L'épaisseur relative substrat/dépôt,
- Le matériau d'ablation (métal ou polymère) éventuellement avec désadaptation d'impédance acoustique,
- Le milieu de confinement,
- La face où l'on pratique le choc : face avant ou face arrière,
- Le diamètre de la tache laser.

Si certains de ces paramètres sont figés par construction ou pour les besoins de l'étude, alors il serait intéressant d'étudier expérimentalement les limites des autres paramètres en relation avec celles de la machine LASAT du C2P pour mener à bien l'essai LASAT dans un mode 1D et/ou 2D.

#### • Cas de dépôts fins ou épais

D'une manière générale, il s'agirait de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur du dépôt et les limites autour du choix de l'épaisseur pour la conduite de l'essai LASAT. Cela concernerait

deux domaines et cas d'étude :

Pour des épaisseurs supérieures à  $200 \mu\text{m}$  (jusque  $600 \mu\text{m}$  par exemple pour les barrières thermiques plasma) on peut craindre une limite mécanique liée à l'atténuation des ondes de choc dans l'épaisseur. Mais la limite n'a pas été clairement établie ni vérifiée

expérimentalement et numériquement pour

les dépôts céramiques poreux par projection plasma. On sait par ailleurs que dans certains cas, on peut mettre en évidence des fissures à l'interface et/ou dans le dépôt mais ces cas restent peu étudiés et mal expliqués. En revanche, on sait déjà qu'une détection par tache blanche sera d'autant plus difficile que le dépôt est épais. Conjointement à ces travaux LASAT, il faudra donc continuer de s'intéresser à toutes les techniques de diagnostic de fissure interfaciale non destructive.

Pour des épaisseurs inférieures à  $50 \mu\text{m}$  on peut pratiquer l'essai LASAT et c'est d'ailleurs d'un intérêt certain par rapport aux méthodes avec collage quand la couche de colle peut-être relativement proche de l'épaisseur du dépôt (Figure 111). Même si l'on trouve des exemples d'essai d'écaillage laser sur des couches minces PVD ou CVD avec un laser ns dans la bibliographie, la limite inférieure en épaisseur n'est pas vraiment établie sur les dépôts issus de projection de matière. Cela peut s'appliquer à des dépôts céramiques très fins inférieurs à  $40 \mu\text{m}$  typiquement (procédé LPPS-thin film ou d'autres procédés plasma SPS ou SPPS par exemple), des dépôts par voie électrochimique (électrodéposition de HAP par exemple) ou sol-gel. D'une façon plus générale, on peut également s'interroger au sujet de l'emploi de l'essai LASAT pour mesurer l'adhérence de couches d'oxydes micrométriques mais il n'existe pas de cas d'exemple dans la bibliographie. Si l'on examine plus avant l'adhérence de dépôts fins, on peut envisager également d'étudier l'adhérence de particules isolées (lamelles) obtenues par



projection plasma.

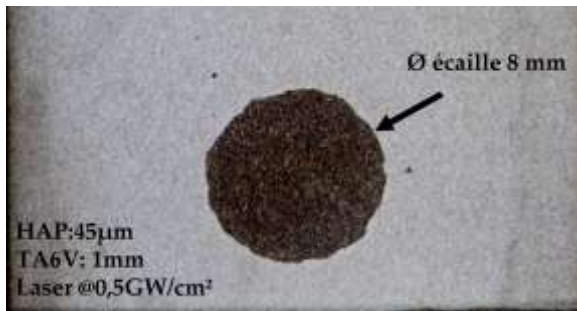


Figure 111 : Vue de dessus d'un dépôt fin HAP plasma après écaillage par LASAT, [travaux en cours]

- **Cas de grands diamètres de décohéision**

Il s'agit d'un cas d'espèce que l'on pourrait aborder dans le cas de source laser pulsée à très haute énergie ( $> 40\text{J}$ ,  $\varnothing_{\text{laser}} = 100\text{mm}$  pour l'exemple de mesure LASAT sur des composites [52]). Il convient bien cependant à notre machine LASAT pourtant limitée à 2 joules car les niveaux d'énergie requis pour pratiquer une décohéision sur un revêtement céramique/métal sont relativement faibles et permettraient de grands diamètres décollés (cf. exemple d'une décohéision de 8mm dans la Figure 111 ci-dessus). Les enjeux importants sous-jacents à cette nouvelle gamme d'essai LASAT sont :

- Une statistique plus représentative de l'interface (donc moins sensible aux phénomènes locaux liés aux hétérogénéités),
- Une aire de mesure plus proche des zones sollicitées usuellement par des essais de type plot collé (en vue de comparaison),
- Des détections et mesures de la fissure et du bombé plus faciles,
- Des conditions de choc laser purement 1D au centre de la tache ce qui permettrait de vérifier des critères d'endommagement et seuil de rupture en traction uniaxiale pure sur la surface concernée.

- **Cas du choc laser côté dépôt (face avant)**

Il s'agit d'une approche visant à pratiquer le choc côté dépôt céramique par l'intermédiaire d'un matériau d'ablation absorbant polymérique (bande adhésive noire par ex.). Sur la base d'essais expérimentaux LASAT-2D fructueux (cf. Figure 95 p106), il faudrait maintenant refonder l'essai LASAT dans ces conditions nouvelles. Notamment la compréhension de la propagation des ondes de choc et le rôle du scotch noir ou d'autres milieux ablateurs qui conduiraient au

même résultat devrait être approfondie. Il s'agirait de vérifier l'influence de ce mode de propagation sur les modalités de fissuration dans le dépôt et/ou à l'interface. Ceci devra être relié numériquement à l'historique du chargement mécanique, successivement dans le dépôt puis à l'interface en comparaison avec le mode face arrière qui traverse l'interface en premier lieu puis le dépôt.

- **Mise-en-place d'un outil de simulation numérique dédié au LASAT-2D**

L'outil de simulation numérique serait à consolider pour développer l'essai LASAT-2D et incidemment LASAT-1D. Cette consolidation sera fondée sur l'emploi d'Abaqus/Explicit qui doit devenir l'outil de référence au laboratoire pour l'essai LASAT appliqué aux dépôts à base de céramique. Le cas particulier des liaisons céramiques/métal qui permet des hypothèses de comportement élastique des matériaux facilite grandement l'approche numérique et théorique des ondes de chocs ainsi que la collecte des données matériaux. Les limitations les plus importantes du calcul concerneront plutôt la porosité du dépôt et la rugosité des interfaces. On baserait l'essentiel du développement de l'outil numérique sur le dimensionnement de la fissure et la relation entre les conditions de choc et le diamètre de la fissure. Il s'agira *in fine* de vérifier des abaques LASAT-2D pour quantifier une adhérence ou alors de simuler un essai LASAT afin de définir des conditions d'essai optimales.

Actuellement, un critère simple de « cut-off » (avec suppression des mailles de l'interface constituée par un matériau d'interface choisi) permet de rendre compte de la rupture fragile dynamique pour un tricoche plan (substrat/interface/dépôt). Il est possible qu'il faille faire évoluer ce critère pour se rapprocher plus de l'expérience et de l'étude de la fissuration par la tache blanche. On pourrait envisager une confrontation avec des critères énergétiques de propagation de fissure (au sens de Griffith) pour prédire mieux le phénomène de fissuration LASAT-2D même si cette approche ne paraît pas forcément adaptée pour décrire la rupture fragile sous sollicitation dynamique.

En revanche, la démarche de calcul requiert une base de données des matériaux dont certains ne sont pas bien référencés. Il faudrait alors renforcer l'acquisition de ces données par des mesures VISAR sur des matériaux et revêtements d'intérêt. Cela passerait par des collaborations avec les



experts et pionniers français du domaine. A terme, l'aboutissement de ces travaux expérimentaux et numériques devrait mener à une dissémination plus importante de la méthode LASAT appliquée aux dépôts par voie physique et l'introduction de ce nouveau moyen d'essai en routine de contrôle dans l'industrie.

#### **6.2.4. Lien entre adhérence, fissuration interfaciales et état des contraintes résiduelles**

Cette partie du projet de recherche vise à faire le lien entre l'adhérence mesurée par LASAT avec l'observation et l'analyse de la fissuration d'une interface de type céramique/métal. On confronte alors la fissuration provoquée par LASAT (et l'adhérence mesurée) avec d'autres sources de fissuration sur des systèmes revêtus identiques. Cela est traité actuellement par exemple au travers de l'étude de la fissuration par cyclage thermique à 1100°C/1H/Air des barrières thermiques par EB-PVD ou encore l'étude de la fissuration par perçage laser des barrières thermiques déposées par plasma. Cela pourrait concerner également la fissuration provoquée par un essai de traction par plot collé pour comparer les deux essais, l'un statique et l'autre dynamique. On envisage également de soumettre des dépôts au LASAT à chaud (dispositif déjà installé pour des essais préliminaires au C2P ; cf. Figure 106).

On soumettrait cette analyse de la relation adhérence/fissuration à différentes conceptions d'interface visant à modifier les caractéristiques initiales de l'interface qu'elles soient morphologiques, physico-chimiques ou mécaniques. On pourrait également examiner la fissuration de l'interface à différents états de vieillissement (interfaces évolutives : composition, morphologie, état mécanique) pour une conception d'interface donnée.

Cet aspect du projet de recherche repose beaucoup sur les études des interfaces et dépôts au MEB et par micro-analyses (éventuellement avec des outils comme le MET si possible associé au FIB pour la préparation des lames minces), notamment au travers de la présence de la couche d'oxyde dont l'impact sur l'adhérence est primordial. Il faudrait également pouvoir étudier des fissures en mode CND si possible en 3D afin de relier de façon robuste les faciès de rupture avec les caractéristiques initiales des interfaces (morphologie surtout). On fonde beaucoup d'espoir sur l'emploi de la micro-tomographie et

de la laminographie (mode tomographique développé pour l'analyse de plaques), disponibles à l'ESRF, pour étendre le retour d'étude et améliorer la connaissance sur les interfaces céramique/métal fissurées. En parallèle, il convient de considérer toutes les autres techniques de CND actuelles : piezospectroscopie, profilométrie 3D, imagerie infrarouge, et autres techniques possibles à rechercher ou découvrir dans les laboratoires. Conjointement, encore à travers des collaborations ou via l'accès aux grands instruments, il serait primordial d'étoffer l'étude de la fissuration avec celles des contraintes résiduelles dans le dépôt en relation avec les conditions de fissuration avec des méthodes conventionnelles : Méthode du trou, Diffraction des neutrons, Diffraction X, ... Il serait possible d'aborder indirectement l'aspect des contraintes internes dans les dépôts céramiques par l'intermédiaire de l'essai LASAT. En effet, par l'intermédiaire de la mesure du bombé en fonction du diamètre de la zone fissurée, on a une indication directe de l'état de contrainte global dans la céramique avant fissuration. Une formulation quantitative des contraintes internes relaxées par cette méthode LASAT serait à développer. Derrière cette étude approfondie de la fissuration de systèmes céramique/métal en mode non destructif se profile la caractérisation d'interface choquée par LASAT mais dont on souhaite garantir l'innocuité dans la perspective d'un développement d'un essai LASAT CND (choc non endommageant en dessous du seuil).

---

### **6.3. Synthèse du projet**

---

Le projet de recherche « *Elaboration de systèmes revêtus par voie physique à base de céramique et à la tenue mécanique interfaciale améliorée* » est articulé autour de l'élaboration de systèmes revêtus architecturés lamellaires ou colonnaires pour lesquels on établirait les caractéristiques d'adhérence et de fissuration notamment par le développement poussé de l'essai LASAT selon les deux voies d'essai envisagées : LASAT-1D ou LASAT-2D. Ce projet s'appuierait sur le développement de nouvelles microstructures de dépôts céramiques par cold spray ou par plasma sous vide poussé (LPPS ou PS-PVD) et sur l'étude des nouvelles interfaces ainsi produites. Ce développement étofferait alors de façon notable la notion de conception ou « design » appliquée à de

nouvelles interfaces (sous-couches, couches à gradient, couches structurées, couches oxydées ...) par cold spray ou tout autre procédé visant à changer la nature de la liaison céramique/métal. Ceci devrait permettre à court terme, d'étudier des nouveaux cas de dépôts minces ( $<50\text{ }\mu\text{m}$ ) ou épais ( $>200\text{ }\mu\text{m}$ ) et d'envisager des essais LASAT menant à de grands diamètres de décohesion pour se rapprocher d'essais plus usuels en terme de surface analysée. Les essais LASAT dits « face avant » à développer sur barrières thermiques contribueront à l'application de l'essai sur des pièces réelles et si possible au transfert de technologie vers l'industrie. Ce projet passerait par la mise en place d'un outil de simulation numérique dédié au LASAT-2D en relation avec le calcul de la propagation des ondes de chocs dans les systèmes revêtus multimatériaux. Pour consolider l'essai LASAT-2D et l'étude de la relation adhérence/fissuration/contraintes résiduelles des liaisons céramique/métal, on produira un critère fiable de prédiction de l'endommagement interfacial en relation avec la résistance mécanique de l'interface (adhérence).



## 7. Sélection de travaux scientifiques dans la bibliographie

- [1] D.A. Jager, D.Stöver, W. Schlump, "High pressure plasma spraying in controlled atmosphere up to two bar", Proceedings of the 5th National Thermal Spray Conference & exposition, 28 May - 5 June 1992, Orlando, Florida, USA, C.C. Berndt Ed., ASM international, Materials Park, OH, USA, 1992, 69-74.
- [2] S. Sodeoka, M. Suzuki, T. Inoue, Y. Ono, K. Ueno, "Plasma spraying under controlled atmosphere up to 300kPa", Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference, 22-26 May 1995, Kobe, Japan, A.Ohmori Ed., High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, 1995, pp. 283-288.
- [3] T. Valente, L. Bertamini, M. Tului, "Effect of pressure deposition on plasma jet and coatings microstructure", Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference 7-11 October 1996, Cincinnati, Ohio, USA, C.C. Berndt Ed., ASM international, Materials Park, OH, USA, 1996, pp. 463-470.
- [4] Bianchi, L., P. Brelivet, A. Freslon, A. Fornier, C. Cordillot, F. Jequier and D. Schirmann (1998). Plasma sprayed boron carbide coatings as first wall material for laser fusion target chamber.
- [5] Li, J. F., H. Liao, B. Normand, C. Cordier, G. Maurin, J. Foct and C. Coddet (2003). "Uniform design method for optimization of process parameters of plasma sprayed TiN coatings." Surface & Coatings Technology 176(1).
- [6] Pulci, G., M. Tului, J. Tirillo, F. Marra, S. Lionetti and T. Valente (2011). "High Temperature Mechanical Behavior of UHTC Coatings for Thermal Protection of Re-Entry Vehicles." Journal of Thermal Spray Technology 20(1-2).
- [7] Suzuki, M., S. Sodeoka and T. Inoue (2008). "Zircon-based ceramics composite coating for environmental barrier coating." Journal of Thermal Spray Technology 17(3).
- [8] Barbezat, G. (2005). "Advanced thermal spray technology and coating for lightweight engine blocks for the automotive industry." Surface & Coatings Technology 200(5-6).
- [9] Denoirjean, A., P. Lefort and P. Fauchais (2003). "Nitridation process and mechanism of Ti-6Al-4V particles by dc plasma spraying." Physical Chemistry Chemical Physics 5(22).
- [10] Syed, A. A., A. Denoirjean, P. Fauchais and J. C. Labbe (2006). "On the oxidation of stainless steel particles in the plasma jet." Surface & Coatings Technology 200(14-15).
- [11] Lugscheider, E., H. Jungklaus, L. Zhao and H. Reymann (1997). "Reactive plasma spraying of coatings containing *in situ* synthesized titanium hard phases." International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 15(5-6).
- [12] Valente, T., F. Carassiti, M. Suzuki and M. Tului (2000). "High pressure reactive plasma spray synthesis of titanium nitride based coatings." Surface Engineering 16(4).
- [13] Fukumoto, M., E. Nishioka and T. Nishiyama (2002). "New criterion for splashing in flattening of thermal sprayed particles onto flat substrate surface." Surface & Coatings Technology 161(2-3).
- [14] Goutier, S., M. Vardelle and P. Fauchais (2012). "Understanding of Spray Coating Adhesion Through the Formation of a Single Lamella." Journal of Thermal Spray Technology 21(3-4).
- [15] Valette, S ; Denoirjean, A, Lefort, P (2008) "Plasma sprayed steel : Adhesion of an alumina film via a wustite interlayer, Surface and Coatings Technology 202(12)
- [16] Dwivedi, G., T. Nakamura and S. Sampath (2011). "Controlled Introduction of Anelasticity in Plasma-Sprayed Ceramics." Journal of the American Ceramic Society 94.
- [17] Antou, G. and G. Montavon (2007). "Quantifying thermal spray coating architecture by stereological protocols : Part II. Key points to be addressed." Journal of Thermal Spray Technology 16(2).
- [18] Bolelli, G., V. Cannillo, L. Lusvardi, T. Manfredini and M. Montorsi (2006). "Glass-alumina composite coatings by plasma spraying. Part II : Micro structure-based modeling of mechanical properties." Surface & Coatings Technology 201(1-2).
- [19] Michlik, P. and C. Berndt (2006). "Image-based extended finite element modeling of thermal barrier coatings." Surface & Coatings Technology 201(6).
- [20] Bolot, R., G. Anton, G. Montavon and C. Coddet (2005). "A two-dimensional heat transfer model for thermal barrier coating average thermal conductivity computation." Numerical Heat Transfer Part a-Applications 47(9).



- [21] Zhang, J. and V. Desai (2005). "Evaluation of thickness, porosity and pore shape of plasma sprayed TBC by electrochemical impedance spectroscopy." *Surface & Coatings Technology* 190(1).
- [22] Antou, G., G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet and C. Coddet (2006). "Exploring thermal spray gray alumina coating pore network architecture by combining stereological protocols and impedance electrochemical spectroscopy." *Journal of Thermal Spray Technology* 15(4).
- [23] T. Haure, A. Denoirjean, P. Tristant, J. Desmaison, P. Fauchais, A Maitre, «Interconnected porosity of plasma sprayed alumina coatings : evaluation and modification», *Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology*, (Ed.) C. Moreau and B. Marple, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, 1317-1324.
- [24] Montavon, G., C. Coddet, C. C. Berndt and S. H. Leigh (1998). "Microstructural index to quantify thermal spray deposit microstructures using image analysis." *Journal of Thermal Spray Technology* 7(2).
- [25] Ctibor, P., R. Lechnerova and V. Benes (2006). "Quantitative analysis of pores of two types in a plasma-sprayed coating." *Materials Characterization* 56(4-5).
- [26] Kulkarni, A., A. Goland, H. Herman, A. J. Allen, T. Dobbins, F. DeCarlo, J. Ilavsky, G. G. Long, S. Fang and P. Lawton (2006). "Advanced neutron and X-ray techniques for insights into the microstructure of EB-PVD thermal barrier coatings." *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 426(1-2).
- [27] Zhao, Y., A. Shinmi, X. Zhao, P. J. Withers, S. Van Boxel, N. Markocsan, P. Nylen and P. Xiao (2012). "Investigation of interfacial properties of atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with four-point bending and computed tomography technique." *Surface & Coatings Technology* 206(23).
- [28] Fauchais, P. and A. Vardelle (2011). "Innovative and emerging processes in plasma spraying : from micro- to nano-structured coatings." *Journal of Physics D-Applied Physics* 44(19).
- [29] Von Niessen, K., M. Gindrat, et al. (2010). "Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVD (TM)." *Journal of Thermal Spray Technology* 19(1-2) : 502-509.
- [30] Yamada, M., H. Isago, et al. (2010). "Cold Spraying of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Coating With Nitrogen Process Gas." *Journal of Thermal Spray Technology* 19(6) : 1218-1223.
- [31] Lin, C. K. and C. C. Berndt (1994). "Measurement and analysis of adhesion strength for thermally sprayed coatings." *J.Therm.Spray Technol* 3(1) : 75.
- [32] J.-P. Cuq-Lelandais. "Etude du comportement dynamique de matériaux sous choc laser sub-picoseconde" Thèse ENSMA , Poitiers , 2010.
- [33] Arrigoni, M., S. Barradas, A. Braccini, M. Dupeux, M. Jeandin, M. Boustie, C. Bolis and L. Berthe (2006). "A comparative study of three adhesion tests (EN 5829 similar to ASTM C633, LASAT (LASer Adhesion Test), and bulge and blister test) performed on plasma sprayed copper deposited on aluminium 2017 substrates." *Journal of Adhesion Science and Technology* 20(5).
- [34] Boustie, M., E. Auroux and J. P. Romain (2000). "Application of the laser spallation technique to the measurement of the adhesion strength of tungsten carbide coatings on superalloy substrates." *European Physical Journal-Applied Physics* 12(1)
- [35] Klinkov, S. V., V. F. Kosarev, A. A. Sova and I. Smurov (2008). "Deposition of multicomponent coatings by Cold Spray." *Surface & Coatings Technology* **202**(24).
- [36] Knuuttila, J., P. Sorsa and T. Mantyla (1999). "Sealing of thermal spray coatings by impregnation." *Journal of Thermal Spray Technology* 8(2).
- [37] E. Parra-Denis (2007). *Analyse morphologique 3D de particules de forme complexe : Application aux intermétalliques dans les alliages d'aluminium*. Thèse Université Jean Monnet, 209p.
- [38] Bobzin, K., N. Bagcivan, D. Parkot, M. Schaefer and I. Petkovic (2009). "Modeling and Simulation of Microstructure Formation for Porosity Prediction in Thermal Barrier Coatings Under Air Plasma Spraying Condition." *Journal of Thermal Spray Technology* 18(5-6).
- [39] Sevostianov, I. and M. Kachanov (2009). "Elastic and Conductive Properties of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings in Relation to Their Microstructure : An Overview." *Journal of Thermal Spray Technology* 18(5-6).
- [40] Xue, M., S. Chandra, J. Mostaghimi and C. Moreau (2008). "A stochastic coating model to predict the microstructure of plasma sprayed zirconia coatings." *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 16(6).

- [41] Vert, R., D. Chicot, X. Decoopman, I. C. Gruescu, E. Meillot, A. Vardelle and G. Mariaux (2011). "Adhesive and cohesive properties of nanostructured ZrO<sub>2</sub> coatings by the original Vickers Indentation Cracking technique." *Thin Solid Films* 519(22).
- [42] Caillaud, G., S. Forest, D. Jeulin, F. Feyel, I. Galliet, V. Mounoury and S. Quilici (2003). "Some elements of microstructural mechanics." *Computational Materials Science* 27(3).
- [43] Gaertner, F., T. Stoltenhoff, J. Voyer, H. Kreye, S. Riekehr and M. Kocak (2006). "Mechanical properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings." *Surface & Coatings Technology* 200(24).
- [44] Sampath, S. (2010). "Thermal Spray Applications in Electronics and Sensors : Past, Present, and Future." *Journal of Thermal Spray Technology* 19(5).
- [45] Ansar, A., D. Soysal and G. Schiller (2009). "Nanostructured functional layers for solid oxide fuel cells." *International Journal of Energy Research* 33(13).
- [46] Turunen, E., T. Varis, S. P. Hannula, A. Vaidya, A. Kulkarni, J. Gutleber, S. Sampath and H. Herman (2006). "On the role of particle state and deposition procedure on mechanical, tribological and dielectric response of high velocity oxy-fuel sprayed alumina coatings." *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 415(1-2).
- [47] Cornet, N., D. Goeuriot, C. Guerret-Piecourt, D. Juve, D. Treheux, M. Touzin and H. J. Fitting (2008). "Electron beam charging of insulators with surface layer and leakage currents." *Journal of Applied Physics* 103(6).
- [48] M. Arrigoni, M. Boustie, C. Bolis, S. Barradas, L. Berthe, M. Jeandin (2012) " Shock mechanics and interfaces, dans *Mechanics of solid interfaces*, ed. M. Braccini, M. Dupeux (Ed.) (2012) 211-248 ISBN : 9781848213739
- [49] Akamatsu, H., M. Satou, T. Sato, A. Jain, V. Gupta and A. Hasegawa (2011). "Evaluation of bonding strength between yttria coating and vanadium alloys for development of self-cooled blanket." *Journal of Nuclear Materials* 417(1-3).
- [50] Ikeda, R., T. Uchiyama, H. Cho, T. Ogawa and M. Takemoto (2006). "An advanced method for measuring the residual stress of deposited film utilizing laser spallation technique." *Science and Technology of Advanced Materials* 7(1).
- [51] Choi, S. R., J. W. Hutchinson and A. G. Evans (1999). "Delamination of multilayer thermal barrier coatings." *Mechanics of Materials* 31(7).
- [52] Bossi, R., K. Housen, C. T. Walters and D. Sokol (2009). "Laser Bond Testing." *Materials Evaluation* 67(7).
- [53] Gupta, V., V. Kireev, S. N. Basu and H. Wu (2003). "In-situ intrinsic interface strength measurement at elevated temperatures and its relationship to interfacial structure." *Interface Science* 11(3).



# Liste des figures

Figure 1 : Vues MEB (électrons rétrodiffusés) des pores et fissures d'un dépôt d'alumine : En coupe : échelles micro et méso (a), échelles micro et sub-micro (b) ; En vue dessus : faïençage microscopique (c) .....	43
Figure 2 : Schéma synoptique CAPS à MINES ParisTech.....	45
Figure 3 : Dispositif de projection Cold Spray K3000 CGT sur équipement CAPS Sulzer Metco à MINES ParisTech .....	47
Figure 4 : Approche « composite » de la matière projetée céramique, [RICL14] .....	48
Figure 5 : Image 3D par tomographie de la porosité d'un dépôt d'alumine (ESRF ID19) d'après [RICL 25] et illustration couverture JTST 2012 .....	49
Figure 6 : Machine LASAT à MINES ParisTech .....	51
Figure 7 : Estimation qualitative du taux d' H <sub>2</sub> opérationnel admissible en mode HPPS, [PCD2] .....	56
Figure 8 : Puissances utiles du plasma Ar-H <sub>2</sub> (torche F4-MB) à 100kPa et 250kPa pour 3 gammes de mélange et taux de H <sub>2</sub> variable, [PCD2].....	56
Figure 9 : Puissances utiles en fonction de la composition du mélange ternaire Ar-H <sub>2</sub> He à 250kPa d'argon (torche F4-MB / anode Ø 6mm / I=600 A), [PCD2] .....	57
Figure 10 : Gaz porteur optimisé ( $\phi_{inj}=1mm$ ) : poudres d'hydroxyapatite SDHA (spray drying) et SHA (sphéroidisée) par CAPS, [RICL6] .....	57
Figure 11 : Analyse quantitative des phases de dépôts HAP par CAPS (DRX analyse-Rietveld), [TH4].....	59
Figure 12 : Vues MEB de dépôts HAP- SDHA (attaque chimique) : (a) APS, (b) HPPS 250kPa argon, [RICL6].....	59
Figure 13 : Diffactogrammes A : APS (100kPa, air, Ar/H <sub>2</sub> ), B : HPPS (250kPa, air, Ar/He), C : RPS (100kPa, N <sub>2</sub> , Ar/He/N <sub>2</sub> ), D : HPRPS (250kPa, N <sub>2</sub> , Ar/He ), [AIN11] .....	60
Figure 14 : Dépôts CAPS sous azote (2 poudres) : Dosage semi-quantitatif DRX pic (200) TiN [AIN11] .....	61
Figure 15 : Images MEB BSE de TA6V nitruré : (a) RPS 100kPa, Ar-He-N <sub>2</sub> (b) HPRPS 200kPa, Ar-He, [TH9].....	61
Figure 16 : Vue MEB TA6V HPRPS + attaque chimique Kroll, [TH9] .....	62
Figure 17 : Clichés MET de dépôts composites TA6V nitrurés in situ : (a),(b) P=100kPa ; (c), (d) P=250kPa, [TH9] .....	62
Figure 18 : Vue de dessus au MEB : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [-25 +10 µm], APS- 14,5kW (a) et HPPS-22 kW (b), D <sub>proj.</sub> 130mm, [TH5].....	64
Figure 19 : Pores globulaires : HPPS 250kPa ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [-25 +10] µm, [TH5].....	64
Figure 20 : Densité linéaire de fissures intra-lamellaires (a) et inter-lamellaires (b) : HPPS 250kPa ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [-25 +10], [TH5] .....	64
Figure 21 : Images MEB (e- rétrodiffusés) de dépôts APS et HPPS d'alumine avec différents niveaux de porosité et microfissures, [RICL 9].....	65
Figure 22 : Diamètres moyens de lamelles isolées d'alumine [-25 +10 µm] projetées en HPPS, [TH5] .....	65
Figure 23 : Lamelles Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [-25 +10 µm], HPPS-22kW, Dprojection 80mm, Tsubstrat : 300°C, [TH5].....	66
Figure 24 : Diamètres des gouttelettes, Dprojection 130mm, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [-25 +10 µm], [TH5].....	66
Figure 25 : Dépôts base Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en APS par mouchetage surfacique, [RC23] .....	67
Figure 26 : Dépôts base Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en APS, [TH9].....	67
Figure 27 : Composites par co-projection APS : (a) lamellaire à gradient, [TH14] ; (b) lamellaire à renforts particuliers, [TH9].....	67
Figure 28 : Dépôt APS Cu-TiB <sub>2</sub> et poudre Cu-TiB <sub>2</sub> , [RC15].....	68
Figure 29 : Dépôt cold spray Ag-SnO <sub>2</sub> (~5µm), [TH11].....	69
Figure 30 : Poudre AgSnO <sub>2</sub> enrobée (haut) et dépôts cold spray : en mélange avec Ag (a) ; seule (b), [TH11] .....	69
Figure 31 : Dépôt cold spray par mélange Ni-B <sub>4</sub> C (~35µm), [RICL26] .....	69
Figure 32 : Dépôt cold spray avec poudre enrobée par CVD Ni-B <sub>4</sub> C (~35µm), [RICL26] .....	70
Figure 33 : Dépôt WC-Co 17 (73FNS Sulzer Metco) : poudre (à gauche) dépôt et interface (à droite), [PCD7].....	70
Figure 34 : Vue MEB (haut) et Image X de la raie K $\alpha$ du carbone de la résine (bas) dans un revêtement d'alumine imprégné sous vide par de la résine époxy, [TH10] .....	71
Figure 35 : Vue MEB du dépôt (haut) et de l'interface (bas) d'un dépôt plasma d'alumine imprégné par Ni électrochimique, [RC3, RC11] .....	71
Figure 36 : Cas d'une zone d'interface (Ep. 50µm) du dépôt plasma imprégné de façon régulière par Ni électrochimique, [RC3, RC11].....	72
Figure 37 : Dépôts plasma alumine-verre co-projetés avec couche superficielle de verre : brute de projection (haut) et post-traitée laser (bas), [TH10] .....	72
Figure 38 : Porosité par AI en fonction de la taille de l'image MEB-BSE (alumine), [TH10].....	73
Figure 39 : Représentation 2D issue d'image MEB avec discrétisation automatique des pores et fissures, [TH5] .....	74
Figure 40 : Dépôts céramiques d'alumine à porosité variée (APS et HPPS), [RICL9] .....	74
Figure 41 : Section d'image tomographique non traitée d'un dépôt plasma d'alumine, [TH10].....	74
Figure 42 : Représentation 3D de pores distribués dans un volume de 56µm <sup>3</sup> (200×200×200 pixels <sup>3</sup> ), [TH10] .....	75
Figure 43 : Morphologies type selon $\lambda_1$ et $\lambda_2$ , [TH10] .....	75



Figure 44 : Analyse morphologique d'images tomographiques d'un dépôt d'alumine APS, [TH10] .....	75
Figure 45 : Modélisation d'une lamelle et comparaison avec une lamelle réelle, [TH5].....	76
Figure 46 : Empilement de deux lamelles numériques, [TH5] .....	76
Figure 47 : Modèle « watershed » de fissure intra-lamellaire (ex. avec 3 germes), [TH5] .....	76
Figure 48 : Coupe d'une image de la porosité 3D simulée, cas des dépôts APS et HPPS d'alumine, [RICL9] .....	76
Figure 49 : Image avec rendu 3D (haut) et vue avec les bords en coupe de la porosité 3D simulée d'un dépôt d'alumine HPPS (90×90×45 $\mu\text{m}^3$ ), [RICL9] .....	77
Figure 50 : Dépôt cold spray Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (poudre 10% pds) : brut de polissage (haut), attaque chimique (bas), [TH16].....	77
Figure 51 : Vue MEB d'un dépôt d'Al cold spray, [RICL20].....	78
Figure 52 : Images tomographiques espacées de 10 $\mu\text{m}$ (ESRF-ID19@ 60keV) d'un pore de dépôt cold spray d'Ag, [TH11] .....	78
Figure 53 : Vues 3D (252×252×573 $\mu\text{m}^3$ ) pores dans cold spray d'argent (a) 0,004% [-35+25 $\mu\text{m}$ ], (b) 0,56% [-75+38 $\mu\text{m}$ ], [RICL19].....	78
Figure 54 : Gauche : Vues 3D (252×252×573 $\mu\text{m}^3$ ) Ag/SnO <sub>2</sub> : (A) : 1,21, (B) : 0,75, (C) 5,48 (%pds) ; Droite : distributions granulométriques laser (rouge) ou par tomographie (noir) correspondantes, [TH11].....	79
Figure 55 : Image tomographique avec rendu 3D d'un dépôt cold spray Al + attaque Ga (175×280×280 $\mu\text{m}^3$ ), [RICL19] .....	80
Figure 56 : Algorithme multi-échelle de segmentation 3D [RICL19] .....	80
Figure 57 : Image brute (A), segmentation finale (B), bloc 3D dépôt segmenté (C), particule cold spray (D), [RICL27] .....	81
Figure 58 : Définition de l'imbrication morphologique de particules, [RICL27].....	81
Figure 59 : Histogramme cumulé des imbrications de particules cold spray d'aluminium, [RICL27].....	81
Figure 60 : Evolution de la microdureté HV <sub>0,3</sub> de dépôts d'alumine par CAPS, [TH5].....	82
Figure 61 : Méthode numérique de détermination du module d'élasticité : (a) : maillage 2D d'une microstructure poreuse, (b) : Agrégat polycristallin d'alumine $\gamma$ .....	83
Figure 62 : Comparaison des modules d'élasticité de l'alumine $\gamma$ (méthode numérique des agrégats vs. nanoindentation), [TH10] .....	84
Figure 63 : Modules d'élasticité selon la porosité totale, les pores ou les fissures (intra- et inter- lamellaires confondues) pour la direction parallèle (a) ou transverse (b) par rapport à la direction de projection .....	84
Figure 64 : Microdureté (HV <sub>0,1</sub> ) avec et sans imprégnation par résine époxyde, [RICL6].....	85
Figure 65 : Courbes charge-déplacement en flexion 3 points sur dépôt plasma Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -13% autoportant, [RC2] .....	85
Figure 66 : Modules d'Young par flexion 3 points, [RC2].....	86
Figure 67 : Images AFM de dépôts Ti/TiN nanoindentés : (a) lamelles nitrurées et matrice TA6V ; (b) lamelle nitrurée avec dendrites TiN, [TH9].....	86
Figure 68 : Eprouvettes de traction cold spray SnO <sub>2</sub> -Ag, [TH11] .....	87
Figure 69 : Clichés MET en fond sombre : (a) Micropores migrant à un point triple, (b) Amas de pores, [TH11].....	88
Figure 70 : Essais de traction de dépôts cold spray SnO <sub>2</sub> -Ag, [TH11].....	88
Figure 71 : Essais de traction de dépôts cold spray SnO <sub>2</sub> -Ag élaborés à partir de la poudre SnO <sub>2</sub> -Ag CVD, [TH11] .....	88
Figure 72 : Porosité submicronique de dépôt cold spray SnO <sub>2</sub> -Ag à partir d'une poudre enrobée CVD, [TH11].....	89
Figure 73 : Résistivité et modèle série de dépôts plasma d'alumine, [TH5].....	90
Figure 74 : Permittivité et modèle série ou parallèle de dépôts plasma d'alumine, [TH5] .....	90
Figure 75 : Méthodes SEMM et ICM sur dépôts plasma d'alumine CAPS, [RICL9] .....	91
Figure 76 : Evolution de Qr. : (a) porosité totale, (b) taux de fissures inter-lamellaires, (c) taux de fissures intra-lamellaires, [RICL9] .....	92
Figure 77 : Permittivité effective à partir de microstructures réelles, selon le type de porosité et selon les directions parallèle (a) ou transversale (b) de la projection, [TH10] .....	93
Figure 78 : Volume 3D d'une alumine poreuse HPPS simulée : (a) : vue 3D 80×80×80 pixel <sup>3</sup> (i.e. 20×20×20 $\mu\text{m}^3$ ), (b) : maillage 3D (312 481 nœuds, 592 704 points d'intégration), [RICL14].....	93
Figure 79 : Distribution de la permittivité diélectrique pour une alumine poreuse HPPS simulée (maillage 494 768 nœuds, 2 939 406 éléments), [CIN22] .....	94
Figure 80 : Schéma électrique équivalent d'un dépôt d'alumine, [RICL25] .....	94
Figure 81 : Résistance (Re+Rep) d'un dépôt d'alumine APS, [TH10].....	94
Figure 82 : Vue MEB lamelles Zr APS microfissurées sur substrat d'alumine plasma, [RC27] .....	95
Figure 83 : Description schématique de l'essai LASAT, [RICL21] .....	98
Figure 84 : Evolution du seuil de décohésion LASAT : dépôts Cu sur Al en APS et IPS, [TH7] .....	98
Figure 85 : Profils de vitesse de surface libre par VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector) sur dépôt HAP, [AIN18].....	99
Figure 86 : Observation d'une tache blanche et fissuration associée dans le cas d'un dépôt ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> par EB-PVD, [TH13] ...	101
Figure 87 : Réflectance optique de dépôts de céramiques avant et après LASAT, [TH13] + coll. M. Elias, INSP, Paris.....	101
Figure 88 : Hauteur de bombés en fonction du diamètre de tache blanche d'une barrière thermique soumise à LASAT (2 cas :	

brut de dépôt et après oxydation à 1100°C), [AICL21] .....	102
Figure 89 : Mesures par piezospectroscopie sur BT EB-PVD choquée par LASAT (Coll. ONERA), [AICL21] .....	103
Figure 90 : Protocole LASAT-1D sur dépôt HAP/TA6V, [RICL21] .....	104
Figure 91 : Répétabilité essai LASA-1D sur dépôt HAP/TA6V, [RICL21] .....	104
Figure 92 : Relevé expérimental LASAT-2D « face arrière » sur dépôt $ZrO_2-Y_2O_3/Ni$ , [AICL21] .....	105
Figure 93 : Champ de contrainte par onde de choc dans un système $ZrO_2-Y_2O_3/Al_2O_3/Ni$ : onde incidente (a), réfléchie (b), gradient radial de traction dans $Al_2O_3(c)$ , [RICL23] .....	105
Figure 94 : LASAT-2D simulé avec endommagement « cut-off »= 80MPa pour un système $ZrO_2-Y_2O_3/Al_2O_3/AM1$ , travaux en cours [TH13] .....	106
Figure 95 : Relevé expérimental LASAT-2D « face avant » sur dépôt $ZrO_2-Y_2O_3/Ni(Al,Pt)/AM1$ ( $\varnothing_{laser}=3mm$ ), travaux en cours [TH15] .....	106
Figure 96 : Interface et zone de début de croissance d'un dépôt $ZrO_2-Y_2O_3$ par EB-PVD, [TH13] .....	108
Figure 97 : LASAT-1D sur dépôt HAP/TA6V en fonction de la rugosité du substrat, [RICL21] .....	108
Figure 98 : LASAT-1D sur dépôt HAP/TA6V pour différentes températures du substrat, [RICL21] .....	108
Figure 99 : LASAT-1D sur dépôt HAP/TA6V pour différentes rugosités de substrat oxydés, [RICL21] .....	109
Figure 100 : Interface HAP/TA6V avec substrat sablé oxydé (attaque chimique $HNO_3$ ), [RICL21] .....	109
Figure 101 : Fissure interfaciale d'une barrière thermique plasma percée par laser, [AICL24] .....	110
Figure 102 : Faciès de fissuration par LASAT de BT EB-PVD en fonction du vieillissement, [TH13] .....	110
Figure 103 : Relevés expérimentaux de mesures LASAT-1D et LASAT-2D ( $\varnothing_{laser}=4mm$ ) sur BT EB-PVD brute et vieillie, [AICL21] .....	111
Figure 104 : Dispositif d'essai LASAT in situ en milieu physiologique, [RICL21] .....	111
Figure 105 : Suivi de l'adhérence de dépôts HAP/TA6V mesurée par LASAT in situ en conditions in vitro, [RICL21] .....	111
Figure 106 : Vue d'ensemble du montage « LASAT à chaud » du Centre des Matériaux .....	113
Figure 107 : Exemple de dépôt plasma céramique d'alumine structuré laser (gauche) et brut (droite) ; [d'après projet Carnot Coldlase] .....	116
Figure 108 : vue MEB d'un dépôt cold spray $TiO_2$ [communication M.Yamada, étude C2P] .....	117
Figure 109 : Structure dense ou poreuse par le procédé PS-PVD (travaux A.Hospach, FZ Jülich) .....	117
Figure 110 : Principes LASAT-1D et LASAT-2D .....	118
Figure 111 : Vue de dessus d'un dépôt fin HAP plasma après écaillage par LASAT, [travaux en cours] .....	119



## Liste des tableaux

Tableau 1 : Modes de projection plasma CAPS .....	55
Tableau 2 : Conditions de projection HAP par CAPS : APS, IPS et HPPS, [RICL6] .....	59
Tableau 3 : Porosité de dépôts HAP par CAPS (analyse d'image sur coupe polie), [TH4].....	60
Tableau 4 : Paramètres plasma et puissance utiles APS, RPS et HPRPS, [RICL6].....	60
Tableau 5 : Conditions APS et HPPS : cas de l'alumine, [RICL8] .....	63
Tableau 6 : Conditions Ni électrochimique pour l'imprégnation de dépôt céramique poreux, [RC3].....	71
Tableau 7 : E, H par nanoindentation sur dépôt d'alumine, [TH10].....	83
Tableau 8 : Dureté HV <sub>0,1</sub> sur dépôt HAP par CAPS bruts de projection ou post-traités (poudres SDHA et SHA), [TH4] .....	85
Tableau 9 : Caractéristiques de dépôts composites Ti/TiN RPS et HPRPS, [TH9] .....	86
Tableau 10 : mesures de H et E de dépôts Ti/TiN par CAPS, [TH9] .....	87
Tableau 11 : HV <sub>0,5</sub> de dépôts composites B <sub>3</sub> C/Ni par cold spray, [RICL26] .....	87





# ANNEXES

## 1. Liste des encadrements

---

### 1.1. Participation à des Jurys de Thèse [JT]

---

2010

- [JT4] THESE Serge Guetta (soutenue 02/2010)  
Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Influence des conditions d'impact sur l'adhérence de cuivre projeté dynamiquement sur l'aluminium**

M. P. PEYRE, Arts et Métiers ParisTech, Paris Rapporteur  
M. M. VARDELLE, Université de Limoges, Limoges Rapporteur  
M. M. BOUSTIE, ENSMA, Poitiers Examineur  
Mme. S. COSTIL, UTBM, Sévenans Examineur  
M. R. GERARD, ADEME, Angers Examineur  
M. M. JEANDIN, MINES ParisTech, Evry Examineur  
Mme. M.-H. BERGER, MINES ParisTech, Evry Membre invité  
M. V. GUIPONT, MINES ParisTech, Evry Membre invité

- [JT3] THESE Gilles Rolland (soutenue 06/2010)  
Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Elaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par cold spray : Applications aux contacts électriques**

M. André PINEAU, Professeur, CdM - MINES ParisTech Président  
M. Christian CODDET, Professeur, LERMPS - UTBM, Rapporteur  
M. Eric MAIRE, Directeur de Recherche, MATEIS - INSA Lyon Rapporteur  
M. Sébastien HARDY, Technicien R&D, METALOR Technologies France Examineur  
M. Jean-Gabriel LEGOUX, Directeur de Recherche, IMI - CNRC Examineur  
M. Pierre SALLAMAND, Maître de Conférences HDR, ICB – U. Bourgogne Examineur  
M. Vincent GUIPONT, Ingénieur de Recherche, CdM - MINES ParisTech Examineur  
M. Michel JEANDIN, Directeur de Recherche, CdM - MINES ParisTech Examineur  
M. Dominique JEULIN, Professeur, CMM - MINES Paristech Invité

2008

- [JT2] THESE Olivier Amsellem (soutenue 02/2008)  
Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Simulations 2D et 3D de microstructure d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> projetée plasma pour l'étude de ses propriétés mécaniques et électriques**

M. Dominique Jeulin, Ecole des Mines de Paris Président  
M. Christian Coddet, Université de Belfort-Montbéliard Rapporteur  
Mme Armelle Vardelle, Université de Limoges Rapporteur  
M. Marc Sentis, Université de la Méditerranée Examineur  
M. Albert Tidu, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz Examineur  
M. Frédéric Pauchet, Schlumberger Examineur  
M. Vincent Guipont, Ecole des Mines de Paris Examineur  
M. Michel Jeandin, Ecole des Mines de Paris Examineur

2008

- [JT1] T H E S E Mélissa DELQUÉ (soutenue 06/2007)  
Mines ParisTech – Centre des Matériaux  
**Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetés plasma**  
M. André-Bernard VANNES Ecole Centrale de Lyon Rapporteur

Mme Sophie COSTIL Université Technologique de Belfort-Montbéliard Rapporteur  
M. Philippe HOUDY Université d'Evry-Val-d'Essone Examineur  
M. René GRAS Supméca Paris Examineur  
M. Alain PASGRIMAUD Renault, Technocentre de Guyancourt Examineur  
M. Vincent GUIPONT Ecole des Mines de Paris Examineur  
M. Michel JEANDIN Ecole des Mines de Paris Examineur  
M. Pascal AUBERT Université d'Evry-Val-d'Essone Membre invité

---

## 1.2. Encadrement de Stagiaires [ST]

---

L'encadrement de stagiaires concerne le montage du projet, la formation et l'encadrement du jeune ainsi que l'orientation et la valorisation des travaux produits. Une estimation de cette contribution à l'encadrement est fournie à titre indicatif.

### 2013

[ST23] Selim Barhli  
ENSIACET Toulouse 3A  
6 mois  
Etude de l'essai LASAT pour la mesure d'adhérence sur barrière thermique plasma  
Contribution : 100%

### 2012

[ST22] Céline Harnisch  
M2 BioMedical Eng.- ParisTech/U.Descartes  
5 mois  
**Caractérisation de couche de titane déposée par plasma sous vide (VPS) sur substrat en PEEK**  
Contribution : 20%

### 2011

[ST21] Caroline Loy  
M2 BioMedical Eng.- ParisTech/U.Descartes  
5 mois  
**Fabrication and characterization of hydrogel/hydroxyapatite composite**  
Contribution : 10%

### 2009

[ST20] Chunyang Feng  
ENSI Limoges 3A  
5 mois  
**Study and elaboration of B<sub>4</sub>C/Ni composite coatings by cold spray involving coated powders**  
Contribution : 100%

[ST19] Pierrick GUILLEMOT  
ENI Metz 3A  
5 mois  
**Étude comparative de l'abrasabilité de dépôts obtenus par les procédés plasma et coldspray : Influence de la microstructure**  
Contribution : 20%

### 2008

[ST18] Grégory Fabre  
ENSI Limoges 3A  
5 mois  
**LASAT pour la mesure d'adhérence BT EB-PBD par choc laser**  
Contribution : 50%

### 2007

- [ST17] Serge Guetta  
ENSMA Poitiers 3A  
4 mois  
**Mise en place de l'essai d'adhérence LASAT appliqué aux lamelles**  
Contribution : 5%
- 2006**
- [ST16] Paul Delouche  
X-Mines ParisTech 3A  
6 mois  
**Insulating plasma-sprayed ceramic coating for al-based engine piston**  
Contribution : 90%
- 2004**
- [ST15] Jean-Baptiste Pinault  
Polytech'Clermont 3A  
4 mois  
**Etude et réalisation de dépôts céramiques par projection plasma pour application aux miroirs des télescopes spatiaux**  
Contribution : 90%
- [ST14] Malys Koun  
IUP Evry 2A  
2 mois  
**Microstructures et interfaces de dépôts plasma céramiques imprégnés par voie électrochimique**  
Contribution : 90%
- 2001**
- [ST13] Jean-Philippe Fauvarque  
ENSI Caen 2A  
5 mois  
**Projection plasma et post-traitement de revêtements anti-corrosion pour application marine**  
Contribution : 90%
- [ST12] Julien Armet  
IUP Evry 2A  
2 mois  
**Optimisation de l'imprégnation de dépôts plasma céramiques par dépôt électrolytique de nickel**  
Contribution : 90%
- [ST11] Sandrine Miolanne  
INP Grenoble 2A  
4 mois  
**Optimisation de l'imprégnation de dépôts plasma céramiques par dépôt électrolytique de nickel**  
Contribution : 90%
- 2000**
- [ST10] Benjamin Villeroy  
IUP Evry 2A  
3 mois  
**Dépôts plasma de poudres base nickel avec phases amorphes ou nanostructurées**  
Contribution : 90%
- [ST9] Simon Domagala  
IUP Evry 3A  
5 mois  
**Etude, réalisation de barrières thermiques par projection plasma APS et mise au point d'un "manufacturing process plan"**  
Contribution : 90%

## 1999

- [ST8] Anthony Meunier  
IST Grenoble 2A  
5 mois  
**Plan de fabrication et de contrôle pour la réalisation de barrières thermiques par projection plasma sous air**

Contribution : 90%

## 1998

- [ST7] Estelle Lefrancois  
DEA / U.Evry  
3 mois  
**Apport de la simulation numérique pour l'étude de l'influence de la pression sur une torche à plasma d'arc soufflé**

Contribution : 10%

- [ST6] Fabrice Gauchet  
IUP Evry 2A  
2 mois  
**Etude et mesure de la porosité de dépôts plasma**

Contribution : 50%

- [ST5] Johan Lefevre  
INSA LYON 3A  
5 mois  
**Etude de l'imprégnation de dépôts céramiques épais projetés plasma**

Contribution : 90%

- [ST4] Montserrat Espanol Pons  
U. Barcelone (eq. M2)  
2 mois  
**Etude de dépôts hydroxyapatite projetés par CAPS**

Contribution : 50%

## 1997

- [ST3] Nathalie Gimet  
DEA / U.Orléans  
6 mois  
**Etude de l'imprégnation de dépôts plasma céramiques par dépôt électrolytique de nickel**

Contribution : 75%

- [ST2] Spyridon Merkourakis  
DEA / ENSMP  
2 mois  
**Influence du substrat sur la métallisation des matériaux organiques par projection plasma**

Contribution : 10%

## 1996

- [ST1] Emmanuelle Cochelin  
ENSC Lille  
6 mois  
**Modélisation du dépôt et de la microstructure de composites base Ti/SiC fibres élaborés par projection plasma**

Contribution : 5%

---

### 1.3. Encadrement de Chercheurs Post Doc/Ingénieurs Contractuels [PDI]

---

L'encadrement de Post-docs ou ingénieurs CDD concerne le montage du projet d'accueil et la supervision du chercheur/ingénieur pour l'orientation et la restitution des travaux produits. Une estimation de cette

contribution à l'encadrement est fournie à titre indicatif. Compte tenu du caractère « auto-porté » de tel travaux menés normalement par une personne déjà confirmée, il est cependant estimé que la contribution du chercheur attaché ne peut excéder 50% du travail global.

## 2008

- [PDI8] Dr. Dimitris Christoulis  
Post-doc à Mines ParisTech  
12 mois  
**Etudes des dépôts cold spray et pré-traitements par laser PROTAL**  
Contribution : 25%
- [PDI7] Geoffroy Bérard  
Ingénieur CDD à Mines ParisTech  
12 mois  
**Développement de revêtements à propriétés électriques**  
Contribution : 100%
- [PDI6] Dr. Sébastien Bansard  
Post-doc à NTU singapour  
18 mois  
**LASAT pour la mesure d'adhérence de dépôts hydroxyapatite**  
Contribution : 50%

## 2007

- [PDI5] Dr. Isabelle Jouanny  
Post-doc à UEVE  
12 mois  
**Etude de films TiOx PVD sur substrats Ti à rugosité contrôlée pour applications biomédicales**  
Contribution : 5%
- [PDI4] Dr. Sophie Barradas  
Post-doc à Mines ParisTech  
3 mois  
**LASAT pour la mesure d'adhérence BT EB-PBD par choc laser**  
Contribution : 25%

## 2002

- [PDI3] Dr. Xin-Qin Ma  
Post-doc à Mines ParisTech  
12 mois  
**Improving ceramic coatings using plasma spray**  
Contribution : 25%

## 2000

- [PDI2] Jean-Philippe Beaulieu  
Ingénieur CDD à Mines ParisTech  
12 mois  
**Etude de faisabilité de dépôt d'une couche d'étain sur un monocristal de fluorure de lithium /  
Etude de l'imprégnation de dépôts plasma céramiques par dépôt électrolytique de nickel**  
Contribution : 50%
- [PDI1] Dr. Sophie Boileau  
Post-doc à Mines ParisTech  
12 mois  
**Mise au point d'un protocole d'essai LASAT dans le cas de dépôts plasma industriels  
d'hydroxyapatite sur substrat TA6V**  
Contribution : 50%



---

#### **1.4. Encadrement de Personnels Techniques**

---

Comme co-reponsable de l'activité de recherche dans l'équipe SIP/C2P, il convient d'assurer l'encadrement de personnels techniques rattachés directement au groupe pour l'accompagnement des études, la formation des jeunes chercheurs, le suivi des matériels. Cet encadrement hiérarchique concerne 2 techniciens encadrés depuis 1996 :

M. Francois Borit : technicien plasma et cold spray, essais mécaniques et traitements thermiques (statut ARMINES)

Mme Nicole Fabrègue : technicienne Métallographie, MEB, AFM/Nano, LASAT (statut ARMINES)

Le reste des moyens techniques utilisés et sur lesquels sont également formés les chercheurs relèvent des groupes dits « fonctionnels » du Centre des Matériaux de MINES ParisTech



## 2. Activités d'Enseignement

<u>Année</u>	<u>Lieu</u>	<u>Statut</u>	<u>Public</u>	<u>Matière</u>	<u>horaires</u>	<u>Groupe</u>	<u>Total</u>
1990-1991	ECL	Vacataire	Ing 2A	TD phys. solide	6x2h	2	24h
1991-1992	ECL	Vacataire	Ing 2A	TD phys. solide	6x2h	3	36h
			Ing 3A	TP CND	1x4h	7	28 h
			Ing 3A	Enc. Stage	10x3h	1	30h
1992-1993	ECL	Vacataire	Ing 2A	TD phys. solide	6x2h	3	36h
			Ing 3A	TP CND, DRX	1x4h	7	28h
			Ing 3A	Enc. Stage	10x3h	1	30h
1993-1994	ECL	ATER	Ing 2A	TD phys. solide	6x2h	4	48h
			Ing 2A	TP métallurgie	4x4h	4	64h
1997-1998	U. Evry	Vacataire	DEUG 1A	TD atomistique	10x1,5h	3	45h
			Lic. Sci- Phys.	TD Cristallo.	10x1,5h	1	15h
			IUP 2A	TP DRX	1x4h	5	20h
1998-1999	U. Evry	Vacataire	DEUG 1A	TD atomistique	10x1,5h	3	45h
			IUP 2A	TP DRX	1x4h	5	20h
Depuis 2000	Mines Paris	Titulaire	Mastère Spé.	Cours Trait. Surf.	2x4	1	8h
2005-2006	ECL	vacataire	Ing. 3A	Cours projection thermique	1x4h	1	4h
2006-2007	Mines Paris	Statutaire	Ing. 1A	Module d'intégration généraliste	4x1 sem.	1	4 sem.
Depuis 2009	Mines Paris	Statutaire	M2 MAGIS <a href="http://www.lmt.en-s-cachan.fr/MAGIS/">www.lmt.en-s-cachan.fr/MAGIS/</a>	Cours module Mise- en-forme état fluide	2x3h	1	6h +Examen
Depuis 2010	Mines Paris	Statutaire	M2 BM <sup>2</sup> <a href="http://www.bme-paris.org/">www.bme-paris.org/</a>	Coatings for Biomaterials and implants (Cours et examen en anglais)	1x3h.	1	3h +Examen



### 3. Séjours et Missions

#### 3.1. Tan Chin Tuan Fellowship, NTU Singapour (3 mois)







#### 4. Cinq publications majeures

[RICL27] L.Gillibert, C.Peyrega, D.Jeulin, V.Guipont, M.Jeandin : *3D Multiscale Segmentation and Morphological Analysis of X-ray Microtomography from Cold-sprayed Coatings*, **Journal of Microscopy**, 248(2), 187-199, 2012

[RICL26] C.Feng, V.Guipont, M.Jeandin, O.Amsellem, F.Pauchet, R.Saenger, S.Bucher, C.Iacob : *B<sub>4</sub>C/Ni composite coatings prepared by cold spray of blended or cvd-coated powders*, **Journal of Thermal Spray Technology**, 21(3-4) : 561-570, 2012

[RICL21] Guipont, S.Bansard, M.Jeandin, K.A.Khor, M.Nivard, L.Berthe, J.P.Cuq-Lelandais, M.Boustie : *Bond strength determination of hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrates using the LAser Shock Adhesion Test (LASAT)*, **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 95A(4) : 1096-1104, 2010

[RICL14] S.Beauvais, V.Guipont, M.Jeandin, D.Jeulin, A.Robisson, R.Saenger : *Study of the porosity in plasma-sprayed alumina through an innovative three-dimensional simulation of the coating buildup*, **Metallurgical and Materials Transactions A**, 39(11) : 2711-2724, 2008

[RICL6] V.Guipont, M.Espanol, F.Borit, N.Llorca-Isern, M.Jeandin, K.A.Khor, P.Cheang : *High-pressure plasma spraying of hydroxyapatite powders*, **Materials Science and Engineering A**, 325(1-2) : 9-18, 2002



---

4.1. L.Gillibert et al. : 3D Multiscale Segmentation and Morphological Analysis of X-ray Microtomography from Cold-sprayed Coatings, Journal of Microscopy, 2012

---

## 3D multiscale segmentation and morphological analysis of x-ray microtomography from cold-sprayed coatings

L. GILLIBERT\*, C. PEYREGA\*, D. JEULIN\*, V. GUIPONT†  
 & M. JEANDIN†

\*Centre de Morphologie Mathématique, Mathématiques et Systèmes, Mines ParisTech, France  
 †Centre des Matériaux, Mines ParisTech, CNRS UMR, France

**Key words.** Cold-sprayed coatings, constrained segmentation, multiscale 3D segmentation, stochastic watershed.

### Summary

X-ray microtomography from cold-sprayed coatings brings a new insight on this deposition process. A noise-tolerant segmentation algorithm is introduced, based on the combination of two segmentations: a deterministic multiscale segmentation and a stochastic segmentation. The stochastic approach uses random Poisson lines as markers. Results on a X-ray microtomographic image of aluminium particles are presented and validated.

### Introduction

The cold gas dynamic spray method or cold spray process is one of the more recent and innovative processes that has been introduced in the field of thermal spraying to achieve thick metallic layers. To characterize the microstructure resulting from the plastic deformation of the sprayed metallic particles by this process, X-ray microtomographic images of such materials were made on the synchrotron at the ESRF (Guipont *et al.*, 2010; Rolland *et al.*, 2010).

Two algorithms to segment the particles on these 3D images were implemented from methods using mathematical morphology such as the watershed transform (Beucher & Lantuéjoul, 1979; Beucher, 1994). The watershed transformation used is an unbiased implementation based on hierarchical queues described in (Beucher, 2004).

The first algorithm is multiscale and consists of processing successive deterministic constrained watershed transforms to extract all the boundaries of the particles. The second one is based on the stochastic watershed segmentation which was first introduced by Angulo and Jeulin in (Angulo & Jeulin,

2007). The idea is to use a large number of realizations of random markers to build a probability density function (PDF) of contours, starting from a standard watershed algorithm producing oversegmentations. Here, random lines are used as markers. The material is anisotropic and therefore the lines will have a specific orientation.

Finally, the combination of the two algorithms is used. Together, they provide a relevant segmentation, multiscale and anisotropic.

### The cold spray coating method

In this study, the metallic particles are spherical and composed of pure aluminium having an average diameter equal to 40  $\mu\text{m}$  as shown in Figure 1. The cold spray facility used at Mines ParisTech (K3000, CGT, Ampfing, Germany) is represented in Figure 2. Details for sample preparation are given in (Guipont *et al.*, 2010). The particle size distribution of the powder was estimated by laser granulometry with a Mastersizer device (Malvern Instruments Ltd, England).

In conventional thermal spray processes, the pulverulent material is held in a liquid state when sprayed. The cold gas dynamic spray process only rests on the propulsion of particles at a high-velocity (300–200  $\text{m s}^{-1}$  typically) without fusion before impact. Therefore, the cold gas dynamic spray method could be defined as a solid-state process to prepare thick metallic layers from powder accelerated by a supersonic jet of compressed gas, with a De Laval nozzle. Cold sprayed particles are plastically deformed and no oxidation occurs during spraying. It results with a very original microstructure of deposited metals from a simultaneous deformation-agglomeration of particles keeping the purity and composition of the starting powder. It makes this processing route unique, simple and original to achieve dense or slightly porous pure metallic coatings.

Correspondence to: L. Gillibert, Centre de Morphologie Mathématique Mathématiques et systèmes, Mines ParisTech, 35, rue saint Honoré Fontaineleau, France. Tel: +33164694792; Fax: +33164694707; e-mail: luc.gillibert@cmms.mpsp.fr



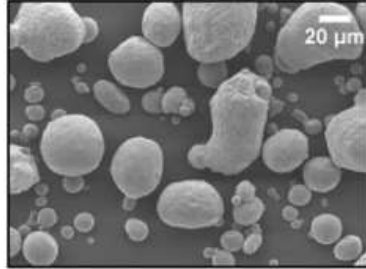


Fig. 1. SEM image of pure aluminium particles : spherical particles (average diameter: 40  $\mu\text{m}$ ).

### Multiscale segmentation

#### Image acquisition

For this study, thick aluminium coatings have been achieved by cold gas dynamic spraying at the Material Research Center (Mines ParisTech). Moreover, an in-depth impregnation by an appropriate etching solution composed of gallium has been achieved to reveal cold spray aluminium particles boundaries for further image segmentations. To characterize the microstructure of such a coating, 3D X-Ray microtomography images were obtained at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The resulting images were then processed to segment the deformed particles. The Figure 3(A) shows a 3D X-ray microtomographic reconstruction of a cold sprayed coating sample. The region of interest in Figure 3(B) is the sub-sample which was used to develop the segmentation algorithms presented in this paper. The method is validated on a second region of interest.



Fig. 2. Cold spray facility at Mines ParisTech (K3000, CGT, Ampfing, Germany).

#### Multiscale image segmentation

The first method handled to segment the particles is based on successive 3D watershed transforms with markers determined in advance by thresholding the original image. These markers are eroded at each iteration to correctly segment small and large particles in a multiscale approach.

The final segmentation is the union of the different watershed transforms (Gulpont *et al.*, 2010; Rolland *et al.*, 2010). The algorithm 1 of the multiscale method is described below.

```

Input image: ImIn (Fig. 3 B)
Output image: imWS_UNION (Fig. 9 A)
{
  imGradient ← CLOSING(ImIn) by a RC with a radius of 5 voxels;
  imMarker0 ← THRESHOLDING (ImIn) to extract the original markers;
  imMaskHoles ← THRESHOLDING (ImIn) to extract the pores;
  UNION of successive 3D constrained Watershed transforms on imGradient
  from successive EROSIONS of imMarker0 as markers;
  {
    Initialize ALL voxels of imWS_UNION to 0;
    Size_Radius_RC = 0; // size of erosion by a rhombicuboctaedron (RC) of the
    markers (in voxels)
    Size_Radius_RC_MAX = 10; // (Example for Fig. 9 A)
    while Size_Radius_RC ≤ Size_Radius_RC_MAX do
      Size_Radius_RC ← Size_Radius_RC + 1;
      imMarker_Eroded ← EROSION(imMarker0) by a RC with a radius of
      Size_Radius_RC;
      imMarker ← [imMarker_Eroded ∪ imMaskHoles];
      imWS ← Watershed_on_imGradient_from_imMarker;
      imWS_UNION ← [imWS ∪ imWS_UNION];
    end
  }
}

```

Algorithm 1. Multiscale segmentation.

To flood a smoother image, the closed image (Fig. 4) of the original one is used as a topological function for the watershed construction (step 1). Moreover, the pores are extracted by a manual thresholding of the original image to properly segment their boundaries. That is why they are included into the markers used for the constrained flooding (*imMarker* ← [*imMarker\_Eroded* ∪ *imMaskHoles*] in step 4).

The Figure 5 highlights the different steps of the multiscale segmentation method. The successive constrained watershed transforms are processed on *imGradient* from the white phase of *imMarker<sub>0</sub>* eroded by rhombicuboctaedra with radii increasing from 1 to 10 voxels, which is suitable to extract the boundaries of all aluminium particles.

The final image resulting from the merging of these 10 successive watershed transforms is oversegmented. Therefore, this method was combined with a stochastic watershed segmentation, to eliminate the wrong boundaries.

#### Stochastic segmentation

The multiscale segmentation leads to an oversegmentation. All the notables boundaries are present, but there is a lot

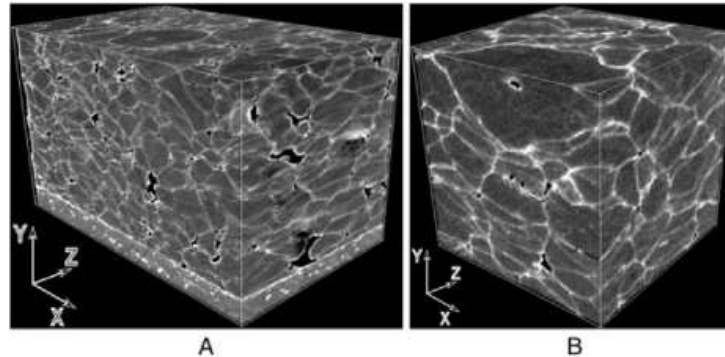


Fig. 3. (A) X-ray microtomography image of pure aluminium cold spray coating with particle boundary etching by gallium (Source: ESRF; resolution:  $0.35 \mu\text{m}/\text{voxel}$ ; dimensions:  $900 \times 550 \times 551 \text{ voxels}^3$ ;  $315 \times 192.5 \times 192.9 \mu\text{m}^3$ ); (B) Region of interest into the same image (Source: ESRF; resolution:  $0.35 \mu\text{m}/\text{voxel}$ ; dimensions:  $401 \times 401 \times 400 \text{ voxels}^3$ ;  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$ ). Spraying direction along  $Oy$ .

of wrong boundaries. Due to the anisotropy of the material, many of these useless boundaries are planes parallel to the  $Y$ -axis. For removing these false boundaries, a stochastic watershed is used with anisotropic lines as markers. Namely, lines orthogonal to the  $Y$ -axis.

The stochastic watershed was proved to be efficient for unsupervised segmentation (Noyel *et al.*, 2007; Faessel & Jeulin, 2010). The two parameters used for its construction are  $k$ , the number of random markers used in each realization, and  $R$ , the number of realizations. From the law of large numbers, the PDF converges when increasing  $R$ . The parameter  $k$  needs to be proportional to the number of desired regions in the segmented image. Therefore, in the case of granular materials,  $k$  needs to be proportional to the number of particles contained in the image.

The parameter  $k$  can be automatically estimated. In Faessel & Jeulin (2010), the authors use the covariance for estimating the average radius of the grains, then deduce the number of grains in the image making a Boolean model assumption (Jeulin, 1991). Here, the covariance can't be used: The shape of the grain in the sample is unknown and almost all the voxels are in the same phase (the grains). Instead the granulometry of the initial powder in the cold-sprayed coating is used. Assuming a conservation of the volume of particles during the deposition, the average volume of particles is also conserved, and known from the size distribution of the powder. From the average volume, the number of particles in the region of interest is estimated. This number is the value of parameter  $k$  used for the segmentation. The input size distribution of the powder is also used for the validation of the segmentation.

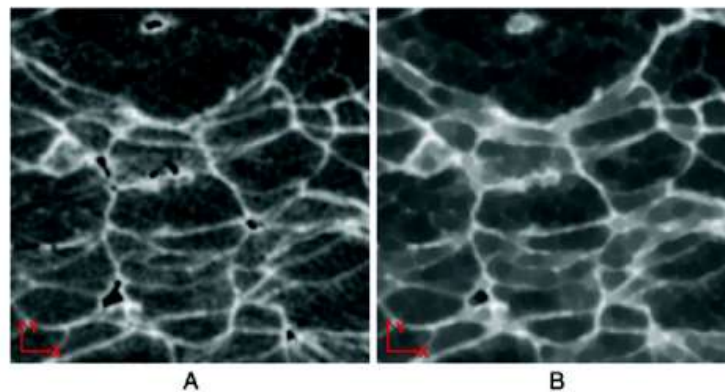


Fig. 4. (A) 2D slice of Figure 3(B) in the  $xOy$  projection. (B) The same image closed. The structuring element used is a rhombicuboctahedron having a radius equal to 5 voxel ( $1.75 \mu\text{m}$ ).



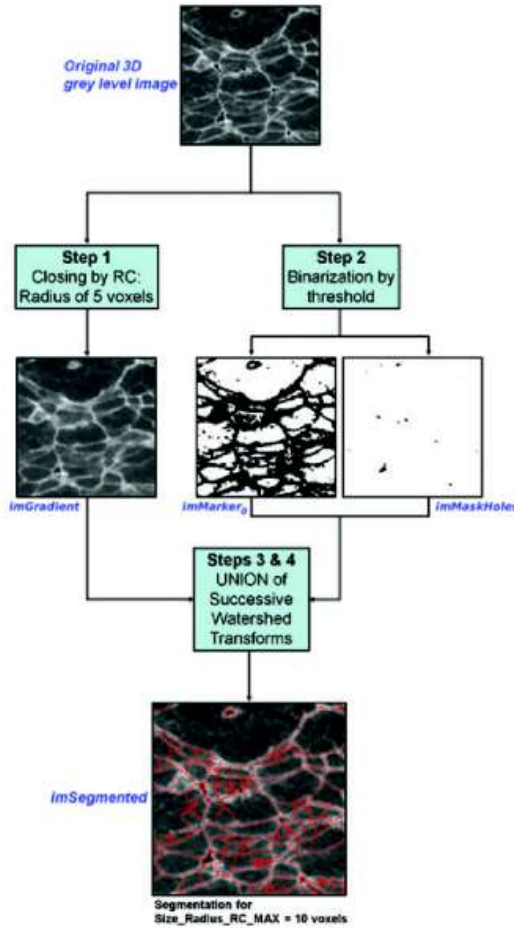


Fig. 5. Multiscale segmentation algorithm.

### Stochastic watershed

The first method introduced for computing the stochastic watershed is based on a large number of realizations of random markers to estimate a PDF of contours, or of surface boundaries in 3D.

In the present case, the markers are random lines parallel to the X-axis and lines parallel to the Z-axis. These markers will give a high probability of detection of the boundaries parallel to the X-axis and the Z-axis and a low probability of detection of the boundaries parallel to the Y-axis. As illustrated on a 2D simple example, if the markers of a realization are lines parallel to the X-axis, the boundaries parallel to the X-axis are detected by a constrained watershed, but the boundaries parallel to the Y-axis disappear (Fig. 6).

As in the multiscale segmentation, the topological function used for the watershed construction is a closing of the input image with a small rhombicuboctahedron (radius = 1.75  $\mu\text{m}$ ). For each set of markers, a constrained watershed is computed. Then, the Parzen window is used to estimate the PDF of contours (Parzen, 1962).

For a good estimation of the stochastic watershed, 100 to 200 realizations are required (Angulo & Jeulin, 2007). However, using  $\lambda$ -flat zones, a stochastic watershed segmentation can be achieved with 50 realizations (Faessel & Jeulin, 2010). This number is low, but the computation of 50 watersheds is very time consuming, especially on large 3D data sets. Here, 25 realizations with lines parallel to the X-axis and 25 realizations with lines parallel to the Z-axis are used.

From the PDF, it is possible to obtain the segmentation. The first approach uses this PDF as a topological function for a new watershed (Angulo & Jeulin, 2007). A more efficient approach uses  $\lambda$ -flat zones to overcome the fact that the estimated PDF is not constant over each branch of contour (Faessel & Jeulin, 2010). Illustration of the PDF of contours is given on Figure 7(A), the resulting segmentation is illustrated on Figure 7(B).

### Graph-based stochastic watershed

#### Direct computation of the probability of a boundary

Computing a large number of watersheds from simulations provides reliable results but is a slow process, especially in 3D. A more efficient solution for computing stochastic watersheds is to use a direct approach. Probability of boundaries is directly computed with a good approximation without the use of any realizations (Jeulin, 2008; Stawiaski & Meyer, 2010).

In the present case, we assume Poisson lines as markers. All the lines are parallel to a given axis denoted  $L$ . The probability of boundaries can be estimated from the surface area of the opaque projection of the regions on a plane perpendicular to the axis  $L$ .

The opaque projection for the region  $i$  is denoted  $P_L(i)$  and the surface area is denoted  $S(P_L(i))$ .

Given two adjacent regions, the probability  $p(i, j)$  of the boundary between regions  $i$  and  $j$  is obtained from the following equation:

$$\begin{aligned}
 p(i, j) = & \exp(-\lambda S(P_L(i) \cap P_L(j))) - 2 \exp(-\lambda S(P_L(i))) \\
 & - 2 \exp(-\lambda S(P_L(j))) + 3 \exp(-\lambda S(P_L(i) \cup P_L(j))) \\
 & + \exp(\lambda S(P_L(i) \cap P_L(j))) [\exp(-\lambda S(P_L(i))) \\
 & + \exp(-\lambda S(P_L(j)))] \\
 & - 2 \exp(-\lambda S(P_L(i) \cup P_L(j))), \quad (1)
 \end{aligned}$$

where  $\lambda$  is the Poisson lines intensity of the considered random lines, and  $L$  is the orientation of the lines. When  $S(P_L(i) \cap P_L(j))$  can be neglected with respect to  $S(P_L(i))$  and  $S(P_L(j))$ , the following approximation of Eq. (1), given in (Jeulin, 2008)

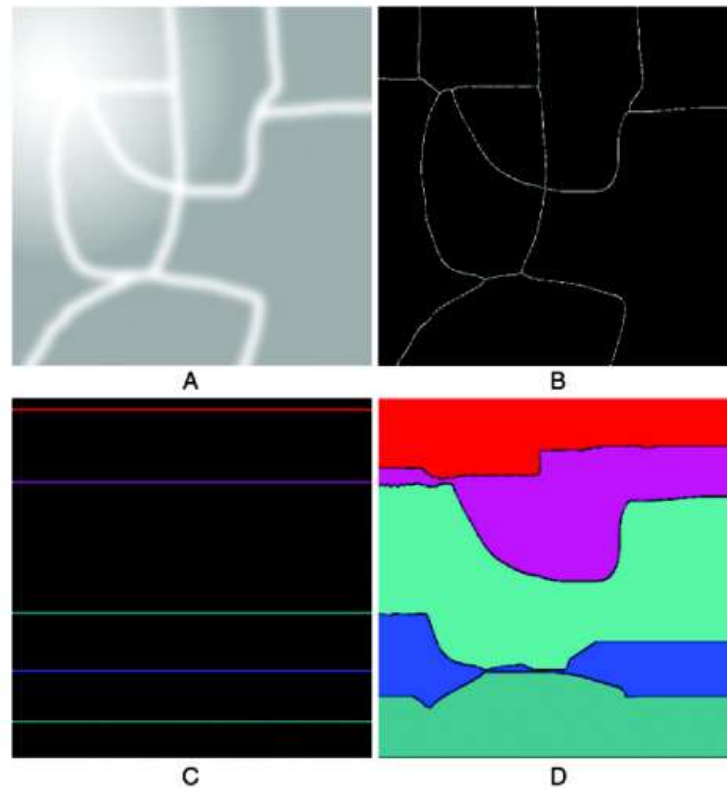


Fig. 6. (A) A 2D gradient image. (B) Classical watershed segmentation of the 2D image. (C) The lines parallel to the X-axis used as markers of a constrained watershed. (D) Constrained watershed segmentation.

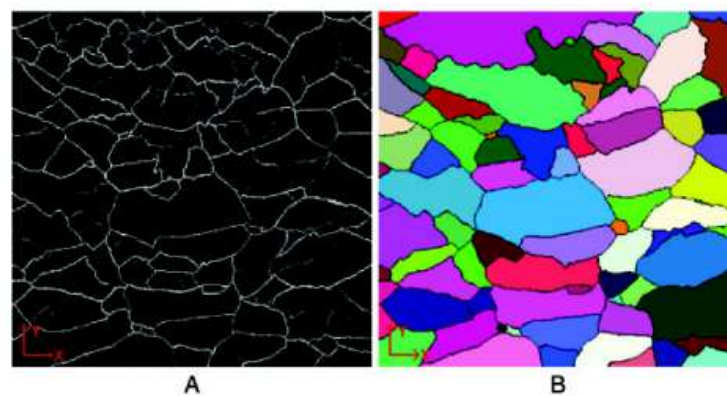


Fig. 7. (A) PDF of contours on a X-ray microtomography image of aluminium particles, estimated with 50 realizations of a random process (slice) (B) Stochastic watershed segmentation (slice) The  $\lambda$ -flat zones are used.

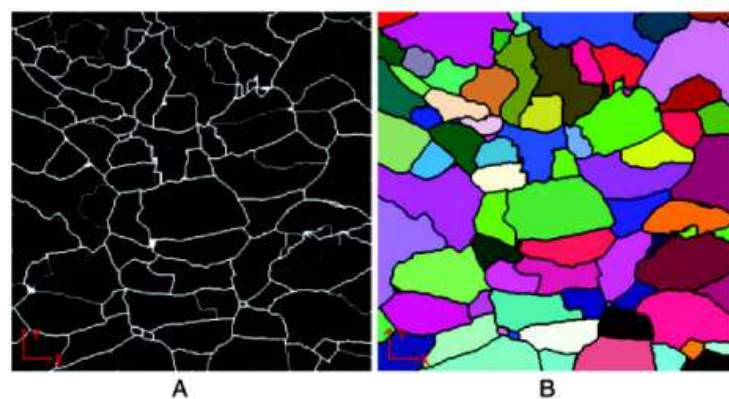


Fig. 8. (A) PDF of contours on a X-ray microtomography image of aluminium particles, estimated with the direct, graph-based approach (slice). (B) Stochastic watershed segmentation obtained with a threshold (slice).

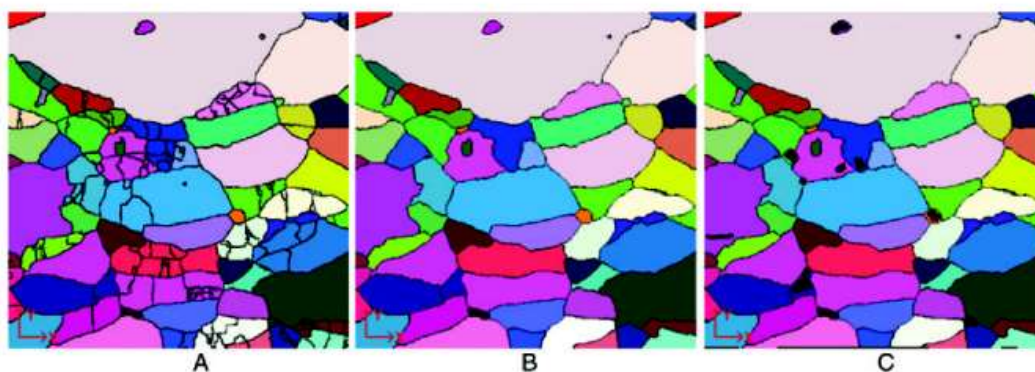


Fig. 9. (A) Combined segmentation before the removal of the internal one-voxel boundaries between merged classes (slice). (B) Combined segmentation before the insertion of the pores (slice). (C) Final combined segmentation.

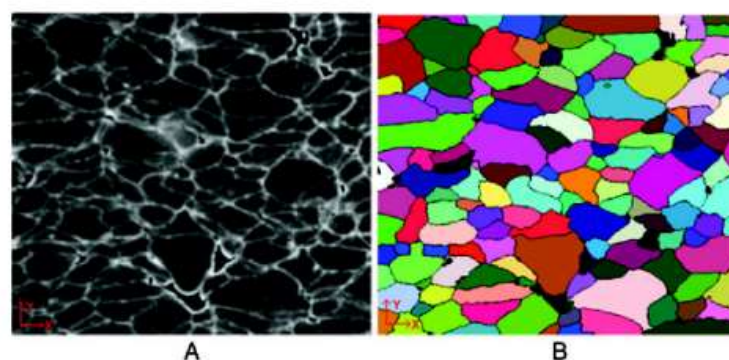


Fig. 10. (A) The  $185.5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$  region of interest before segmentation (slice). (B) Final combined segmentation (slice).



**Table 1.** Computational cost of the stochastic watershed, the graph-based stochastic watershed, the multiscale image segmentation and the combined segmentation. Times are given for the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest on a 3.00 GHz Pentium 4.

Algorithm	Time
1 Simple watershed	3 min
2 Stochastic watershed	2 h 32 min
3 Graph-based stochastic watershed	8 min 40 s
4 Multiscale image segmentation	31 min 40 s
5 Combination of the partitions	1 min 50 s
6 Combined segmentation (3 + 4 + 5)	42 min 10 s

is obtained, and comment is used in the present segmentation of the cold-spray coating

$$p(i, j) \simeq 1 - \exp(-\lambda S(P_L(i))) - \exp(-\lambda S(P_L(j))) + \exp(-\lambda S(P_L(i) \cup P_L(j))). \quad (2)$$

#### Graph-based algorithm

With the Eq. (2) and a graph-based approach, it is possible to estimate the stochastic watershed by direct computation (Stawiaski & Meyer, 2010).

As before, the used topological function is a closing of the input image with a small rhombicuboctahedron (radius =  $1.75 \mu\text{m}$ ). A first watershed is computed from the local minima of the topological function. Again, a strong oversegmentation is obtained as a result of the presence of noise.

From this watershed, an adjacency graph is constructed. Vertices of the graph are associated to each basin of the watershed, connecting edges between adjacent regions. Values are given to the vertices corresponding to the surface area of the projection of the regions on a plane perpendicular to the axis  $L$ . The projections  $P_L(i)$  of all regions  $i$  are computed and stored as binary images.

Each edge of the graph is labelled with the minimum of the topological function on the boundary between the corresponding regions. This value corresponds to the height of the gap where the two sources corresponding to the two regions are meeting for the first time during the flooding process of the watershed. From this valued graph, a minimum spanning tree is extracted. Then the regions in the minimum spanning tree are merged, starting with the edge of lowest value.

This merging process corresponds to the natural order of the flooding process in the watershed. The merging process runs until all the nodes of the tree are merged. During this merging process, the probability of the boundaries of the stochastic watershed are estimated and the surface of the projections of the merged regions are updated.

When merging two regions  $i$  and  $j$ , the probability of the corresponding boundary in the stochastic watershed is estimated using the Eq. (2).

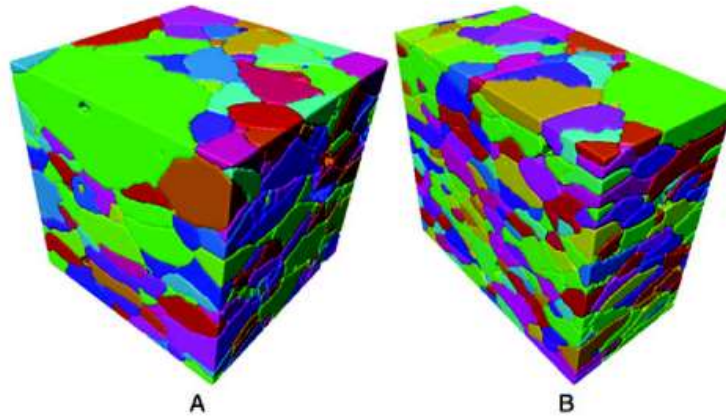
The values  $S(P_L(i))$  and  $S(P_L(j))$  are already available. The value  $S(P_L(i) \cap P_L(j))$  is deduced from the projections  $P_L(i)$  and  $P_L(j)$ . The value  $S(P_L(i \cup j))$  is computed, using the values  $S(P_L(i))$ ,  $S(P_L(j))$  and  $S(P_L(i) \cap P_L(j))$ , from

$$S(P_L(i \cup j)) = S(P_L(i) \cup P_L(j)) = S(P_L(i)) + S(P_L(j)) - S(P_L(i) \cap P_L(j)). \quad (3)$$

Then, the tree and the associated data are updated. The nodes  $i$  and  $j$  are merged. The new node corresponds to the region  $i \cup j$ . Therefore, the valuation of this new region is  $S(P_L(i \cup j))$ , given by Eq. (3).

After the merging of all the nodes in the original minimum spanning tree, the probability of all the edges of the tree is known. The result is projected from the tree on the graph and from the graph on the image.

Two directions are used for the random lines, therefore two graph-based stochastic watersheds are computed: one for



**Fig. 11.** (A) Combined segmentation for the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest. (B) And for the  $185.5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$  region of interest. Spraying direction along  $Oy$ .

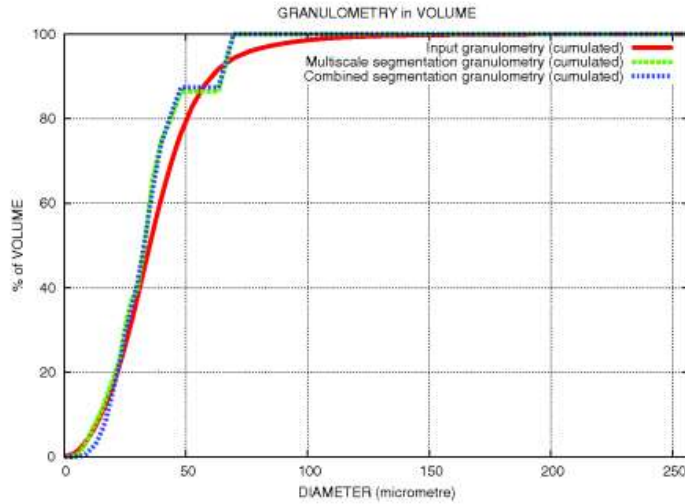


Fig. 12. Cumulative granulometry of the original particles used in the cold-sprayed coating and of the segmented image. Results are given for the multiscale segmentation algorithm and for the combined segmentation algorithm on the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest. The Miles–Lantuéjoul correction is used.

each direction. The average of the two PDFs is used as final stochastic watershed.

With a large amount of memory, it is possible to compute single graph-based stochastic watersheds, working with projections in two directions at the same time. During the merging, the probability  $p(i, j)$  of the boundary between the corresponding regions  $i$  and  $j$  is estimated using the following equation:

$$p(i, j) \simeq 1 - \exp[-\lambda(S(P_X(i)) + S(P_Z(i)))] \\ - \exp[-\lambda(S(P_X(j)) + S(P_Z(j)))] \\ + \exp[-\lambda(S(P_X(i \cup j)) + S(P_Z(i \cup j)))].$$

This approach provides uniform probability on each part of boundary between two regions, as illustrated on Figure 8(A). Therefore, the  $\lambda$ -flat zones are useless and a simple threshold can be used for the segmentation, as explained later (Fig. 8B). A high threshold gives all boundaries which are not parallel to the Y-axis.

#### Combined segmentation

We have two segmentations, one stochastic and one multiscale. In both cases, most of the true boundaries are present. In both cases, there is also some oversegmentation.

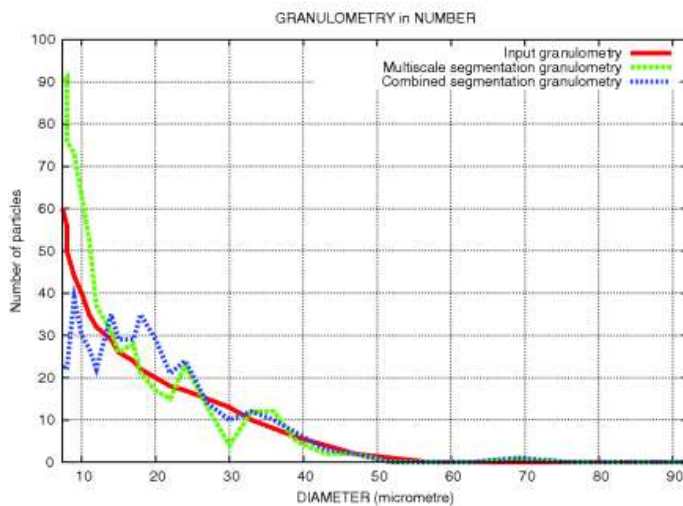


Fig. 13. Granulometry of the original particles used in the cold-sprayed coating and granulometry of the segmented image (given as a histogram of number of particles). Small particles (with a diameter  $< 7 \mu\text{m}$ ) are ignored. Results are given for the multiscale segmentation algorithm and for the combined segmentation algorithm on the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest.

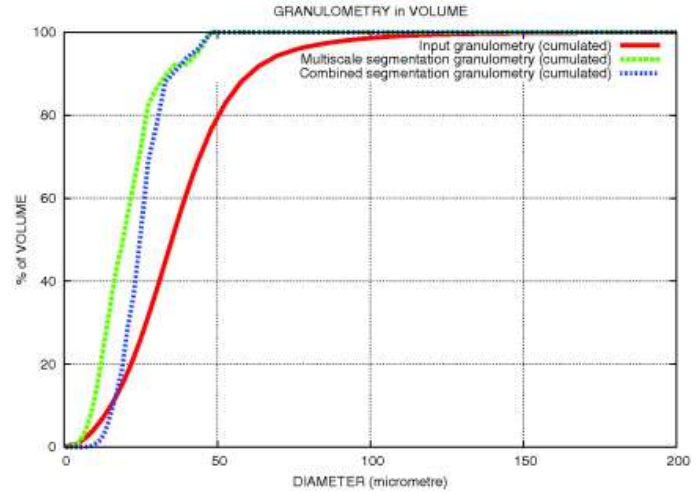


Fig. 14. Cumulative granulometry of the original particles used in the cold-sprayed coating and of the segmented image. Results are given for the multiscale segmentation algorithm and for the combined segmentation algorithm on the  $185.5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$  region of interest. The Miles-Lantuéjoul correction is used.

But the false boundaries present in the two segmentations are very different. In the multiscale segmentation, we have mostly some planes parallel to the Y-axis. In the stochastic segmentation, we have some very irregular boundaries in the largest particles.

Therefore, it is possible to build a combination of the two segmentations. Boundaries are kept if and only if they are in both segmentations.

Due to some irregularity in the boundaries, it is impossible to achieve such a combination working only on the boundaries. Instead, we work on the partitions, using a supremum. We use the following process:

- (i) Given two partitions,  $P_1$  and  $P_2$ , we look for each class of  $P_1$  its intersection with the classes in  $P_2$ .
- (ii) We label each class of  $P_1$  with the class in  $P_2$  it predominantly belongs to.
- (iii) Then we build the final partition  $F$ . It is a copy of  $P_1$ , but if two classes in  $P_1$  predominantly belong to the same class of  $P_2$ , they are merged.

As seen on Figure 9(A), this process is efficient for building the supremum of two partitions, but does not remove the internal one-voxel boundaries between merged classes. For this purpose, we use a last constrained watershed. The markers of this watershed are the merged regions and the topological

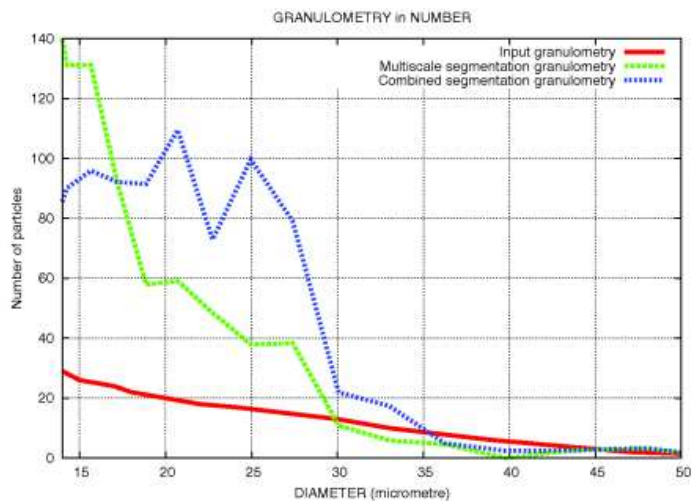


Fig. 15. Granulometry of the original particles used in the cold-sprayed coating and granulometry of the segmented image (given as a histogram of number of particles). Small particles (with a diameter  $< 14 \mu\text{m}$ ) are ignored. Results are given for the multiscale segmentation algorithm and for the combined segmentation algorithm on the  $185.5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$  region of interest.



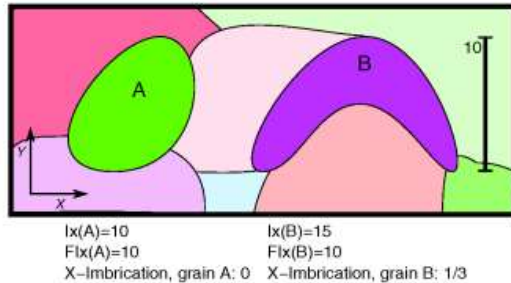


Fig. 16. Illustration of the imbrication measures. The particle A is not imbricated. The particle B has an X-imbrication of 1/3. The Y-imbrication of both particles A and B is 0.

function used is the closed input image. The result is on Figure 9(B).

Finally, we build a mask associated to the porosity of the image, using a threshold. With this mask, the pores are inserted in the combination of the two segmentations, leading to the final result. The final segmentation is on Figure 9(C).

Due to the graph approach, the overall process is much faster than a simple stochastic watershed. The combination of the partitions is very fast compared to the others computation, as summarized on Table 1.

#### Validation on microtomographic images

We work on the 3D X-ray microtomographic reconstruction of a cold sprayed coating sample presented in section 3.1. We study two regions of interest: the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  ( $401 \times 401 \times 400 \text{ voxels}^3$ ) region of interest used as illustration (Fig. 3B) and a  $185.5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$  ( $530 \times$

$480 \times 283 \text{ voxels}^3$ ) region of interest with no large particles (Fig. 10A).

For both regions of interest, we use the same threshold on the PDF of the boundaries in the stochastic watershed segmentation. All the boundaries with a probability higher than 10% are kept. This threshold is manually selected to insure to keep all significant boundaries. The final segmentation is weakly sensitive to the level of thresholding.

For the multiscale segmentation algorithm, we manually adjust one of the parameters for an optimal segmentation: the number of watershed used in the multiscale process. On the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest, 10 watershed are used. On the  $185.5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$  region of interest, 15 watershed are used. All the others parameters are the same on both regions of interest.

The combined segmentation algorithm provides very good results, as seen on (Figs 9B, 10 and 11). From a 3D visual inspection, along the X, the Y and the Z directions, there are some wrong boundaries, and some real boundaries are missing too, but very few of them. On the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest, we find 914 particles. On the  $185.5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$  region of interest, we find 1143 particles.

As the granulometry of the original particles used in the cold-sprayed coating is known, it is possible to make a comparison between the granulometry of the segmentations and the original granulometry, assuming spherical shapes for the initial powder and assuming that the volume of the particles is kept after spraying.

As the studied samples are small, we use the Miles-Lantuéjoul correction to account for the fact that the particles cut by the boundary of the image are deleted from the analysis (Serra, 1982). The idea is to weight each particle  $i$  by  $P_i^{-1}$ ,  $P_i$  being the probability that the particle  $i$  is not cut by the

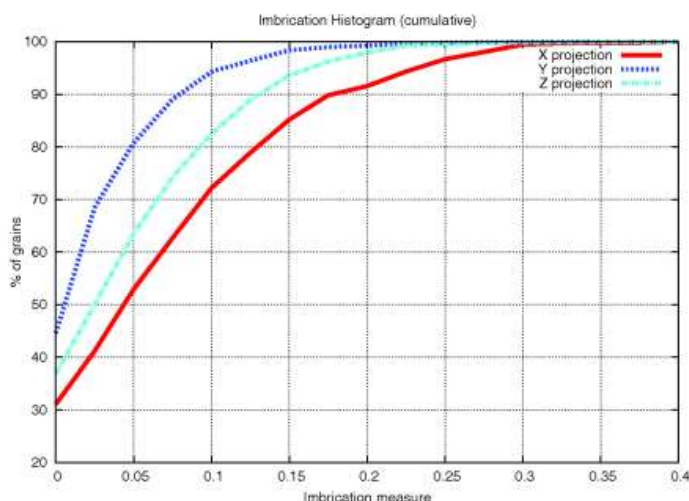


Fig. 17. Cumulative histogram of the measure of the imbrication of the particles. Results are given on the final segmentation of the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest. The Miles-Lantuéjoul correction is used. The median X-imbrication is 0.049; the median Y-imbrication is 0.012 and the median Z-imbrication is 0.026.

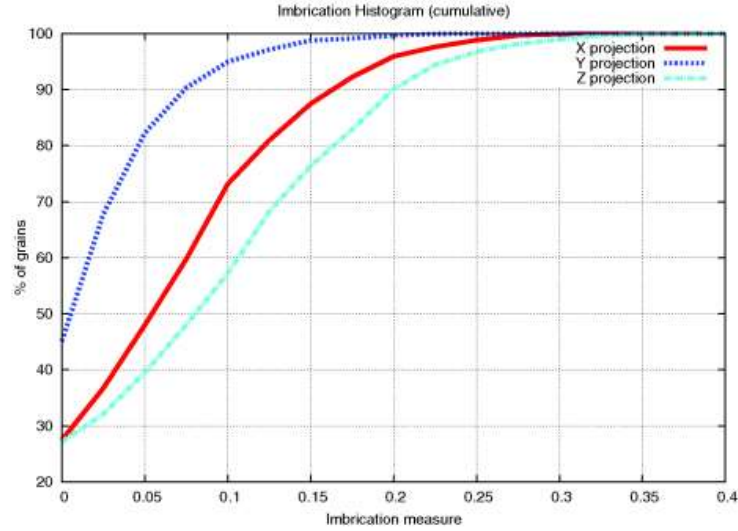


Fig. 18. Cumulative histogram of the measure of the imbrication of the particles. Results are given on the final segmentation of the  $185.5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$  region of interest. The Miles-Lantuéjoul correction is used. The median X-imbrication is 0.052; the median Y-imbrication is 0.012 and the median Z-imbrication is 0.078.

borders of the sample. The larger the particles are, the smaller  $P_i$  is.

As seen on Figure 12, the volume granulometry of the powder and of the segmented particles of the coating are in a close agreement for the first region of interest. The granulometry of the multiscale segmentation algorithm is also very close, but the stochastic approach improves the results for medium particles. This improvement can be seen on the number granulometry for particles with a diameter between 7 and  $40 \mu\text{m}$  (Fig. 13). The results of the multiscale segmentation algorithm are better for the small particles (smaller than  $7 \mu\text{m}$ ).

In the segmentation process, we build a mask associated to the porosity of the image, using a threshold. With this mask, we are able to estimate the volume fraction of the pores. On the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest, the volume fraction of the pores is 1.47%. On the  $185.5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$  region of interest, the volume fraction of the pores is 2.5%.

This result quantitatively shows that the segmentation is correct. Furthermore, the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest is representative of the population of particles used in the cold sprayed coating.

On the  $185.5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$  region of interest, the volume granulometry of the powder and of the segmented particles are not so close (Fig. 14). It does not seem to be a segmentation problem, but instead a sampling problem: A manual check reveals that the second region of interest does not contains any large particle (diameter  $> 50 \mu\text{m}$ ). The lack of large particles induce a bias in the number of small

and medium particles, as highlighted by the granulometry in number (Fig. 15). Using a slice with a thickness limited to 283 voxels is not sufficient in the present case with respect to the largest particles. The volume of the region of interest is sufficient, but its shape is suboptimal. Given a volume, a cubical region of interest provides better results.

#### Imbrication of the particles

We want to compute the degree of imbrication of the particles from the microtomographic image of the cold-sprayed coating. For this purpose, new and original imbrication estimators are introduced.

We use the combined segmentation as basis and we study the boundary of each particle. Given a particle  $A$  we are able to estimate in 3D the following parameters:

- (i)  $Ix(A)$ , the number of entry point, from the left to the right, into the particle  $A$  for all the lines parallel to the X-axis.
- (ii)  $FIx(A)$ , the surface of the X-opaque projection of  $A$ . It is the number of first entry point into the particle  $A$  for all the lines parallel to the X-axis. We have  $FIx(A) \leq Ix(A)$ .

We define the imbrication of a particle  $A$  on the X-axis as

$$1 - \frac{FIx(A)}{Ix(A)}.$$

This measure is similar to the convexity number of the particle, but normalized to 1 and limited to one direction of projection. The imbrication of a convex particle is equal to zero. This



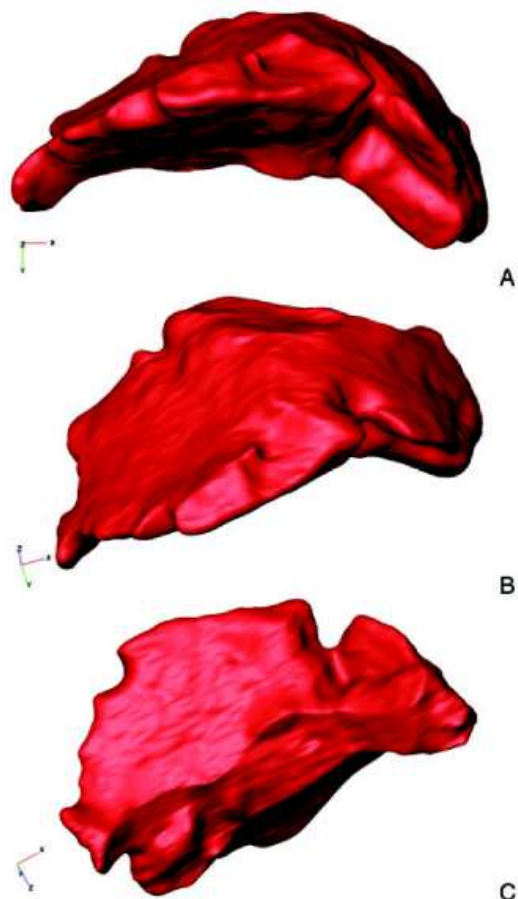


Fig. 19. Three different view on a given grain extracted from the final segmentation of the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest. (A) Front view ( $xOy$  projection) (B) Top view. (C) Bottom view. The X-imbrication of this grain 0.305; the Y-imbrication of this grain is 0.031 and the Z-imbrication of this grain is 0.102.

is illustrated on Figure 16. A real grain extracted from the final segmentation of the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest is illustrated Figure 19.

For each particle, we compute its degree imbrication for the X, the Y and the Z projection. The measures on the  $140.4 \times 140.4 \times 140 \mu\text{m}^3$  region of interest are presented on Figure 17. The measures on the  $185.5 \times 168 \times 99 \mu\text{m}^3$  region of interest are presented on Figure 18. In both cases, for solving the problem induced by the small sample, we use the Miles–Lantuéjoul correction.

For both regions of interest, the degree of Y-imbrication of the particles is less than the degree of X- and Z-imbrication, with a median degree of Y-imbrication around 0.012. This

is consistent with the cold spray process, as illustrated by the particle B on Figure 16. For both regions of interest, the histograms in X and Z directions are very similar, as a result of the isotropy in the horizontal plane  $xOz$ .

This kind of measurement could be used to compare quantitatively different coatings to give crucial information on the actual anisotropy of the mechanical properties for further optimization of cold spray coatings.

## Conclusion

This new segmentation technique, combining a graph-based stochastic watershed with non-point markers and a multiscale watershed segmentation, is very efficient to extract metallic particles in a cold-sprayed coating.

On the X-ray microtomographic image, the multiscale approach provides a good segmentation. A few boundaries are missing, but it concerns small particles. Some large particles are slightly oversegmented.

The granulometry of the segmented image is in a close agreement with the granulometry of the input powder, when the size of the sample is large enough (Figs 12 and 13).

Due to the graph approach, the process is much faster than a simple stochastic watershed, as summarized on Table 1.

Furthermore, a description of the 3D imbrication of metallic particles is proposed, and could help us to predict the strength of the cold-sprayed coating.

## Acknowledgements

Dr. W. Ludwig (MATEIS, ESRF) is warmly thanked for his help for the X-ray acquisition involving Ga penetration. This work was initiated through the 'liaison program' of the Cold Spray Club of Mines ParisTech (<http://www.mat.ensmp.fr/clubcoldspray/>).

## References

- Angulo, J. & Jeulin, D. (2007) Stochastic watershed segmentation. In *Proceedings of the International Symposium on Mathematical Morphology 8 (ISMM)* 1, 265–276. Rio de Janeiro, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.
- Beucher, S. (1994) Watershed, hierarchical segmentation and waterfall algorithm. *Math. Morph. Appl. Image Process.* 2, 69–76.
- Beucher, S. (2004) Unbiased implementation of the watershed transformation based on hierarchical queues. Tech. rep. CMM/Mines Paristech.
- Beucher, S. & Lantuéjoul, C. (1979) Use of watersheds in contour detection. In *Proceedings of the International workshop on image processing, real-time edge and motion detection*. Rennes.
- Faessel, M. & Jeulin, D. (2010) Segmentation of 3d microtomographic images of granular materials with the stochastic watershed. *J. Microsc.* 239, 17–31.
- Guipont, V., Jeandin, M., Rolland, G., Jeulin, D., Peyrega, C. & Ludwig, W. (2010) Microstructures of cold sprayed coatings

- investigated by x-ray microtomography. *Ther. Spray Bull.* **3**, 140–147.
- Jeulin, D. (1991) *Modèles morphologiques de structures aléatoires et de changement d'échelle*. Ph.D. Thesis, University of Caen, France.
- Jeulin, D. (2008) Remarques sur la segmentation probabiliste. Tech. Rep. N-10/08/MM CMM/Mines Paristech.
- Noyel, G., Angulo, J. & Jeulin, D. (2007) Random germs and stochastic watershed for unsupervised multispectral image segmentation. In *Proceedings of Knowledge-Based Intelligent Information and Engineering Systems (KES)*, Vietri Sul Mare.
- Parzen, E. (1962) On estimation of a probability density function and mode. *Ann. Math. Stat.* **33**, 1065–1076.
- Rolland, G., Guipont, V., Jeandin, M., Peyrega, C., Jeulin, D. & Ludwig, W. (2010) Microstructures of cold-sprayed coatings investigated by x-ray microtomography. In *Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC)*, Singapore.
- Serra, J. (1982) *Image Analysis and Mathematical Morphology*. Academic Press, London.
- Stawiński, J. & Meyer, F. (2010) Stochastic watershed on graphs and hierarchical segmentation. In *Proceedings ECMI 2010*, Wuppertal.

---

4.2. C.Feng et al. : B<sub>4</sub>C/Ni composite coatings prepared by cold spray of blended or cvd-coated powders, Journal of Thermal Spray Technology, 2012

---



# B<sub>4</sub>C/Ni Composite Coatings Prepared by Cold Spray of Blended or CVD-Coated Powders

C. Feng, V. Guipont, M. Jeandin, O. Amsellem, F. Pauchet, R. Saenger, S. Bucher, and C. Iacob

(Submitted September 6, 2011; in revised form February 15, 2012)

In this work, the microstructures of B<sub>4</sub>C/Ni coatings by cold spray with blends or chemical vapor deposited (CVD) Ni-coated powders were investigated and compared. Powder blends with Ni powder and fine or coarse B<sub>4</sub>C powders were prepared for various B<sub>4</sub>C content ranging from 54 to 87 vol.% (equal to 25–65 wt.%). Three CVD Ni-coated B<sub>4</sub>C powder batches were also synthesized with various B<sub>4</sub>C content using the fine B<sub>4</sub>C as core particles. Ni-coated powders and both types of cold sprayed coating microstructures with blends or coated powders were investigated by optical and scanning electron microscopy. Further quantitative image analysis was carried out on scanning electron microscopy (SEM) images to measure the B<sub>4</sub>C content within the coating regarding the influence of the nominal content in the feedstock for each coating type. Both types exhibited fine fragments and unfragmented B<sub>4</sub>C, but coatings with CVD-coated powders had many more unfragmented particles. Moreover, the higher levels for both B<sub>4</sub>C (44.0 ± 4.1 vol.%) and coating microhardness (429 ± 41 HV<sub>0.05</sub>) were obtained in case of the CVD-coated powders. However, it was assessed that the highest microhardness was not obtained for the highest B<sub>4</sub>C content. This questionable result is discussed with regard to the fully original composite microstructure obtained from CVD Ni-coated B<sub>4</sub>C powder.

**Keywords** cold spray, composite, image analysis

## 1. Introduction

In the oil industry, logging systems involving geological sensors are designed to operate under severe service conditions of deep drilling. In this context, metal matrix composites (MMCs) with ceramic reinforcements are applied on components to achieve wear- and corrosion-resistant systems. In general, MMC coatings by spraying or MMC overlays by hard facing are deposited on a metallic part using specific composite powders or granules. Such MMC layers can have various thicknesses ranging from hundreds of micrometers up to a few millimeters. The hard phase has to be homogeneously distributed within a dense

ductile matrix, and a good adhesion of the coating to the base material is also crucial to achieve reliable coatings. MMC layers are always manufactured through high-temperature deposition processes, for example, arc welding (Ref 1), laser cladding (Ref 2), or thermal spraying (Ref 3). Therefore, as with conventional carbides reinforced MMC involving a Ni- or Co-based alloy as binder, it is mandatory to operate a sufficient but not intensive heating of the composite powder to limit the thermal decomposition of the carbides. Overheating could lead to undesired structural and morphological changes of the ceramic with further modification of the binder composition and also detrimental macrocracks that could be generated by release of thermal stresses during cool-down. It is particularly tricky to control such effects during a thermal spray process. Actually, in a cermet material such as 12–17 wt.% WC-Co, heat-sensitive WC represents 70–80 vol.% of the material to be processed by thermal spraying. Therefore, among the existing thermal spraying processes, the cold spray deposition is of great interest because it is suitable to prevent melting with further decomposition and oxidation of the sprayed material. The powder particles (~15–40 μm) are propelled at supersonic velocities (500–1200 m/s) using a high-pressure and hot-gas flow through a convergent/divergent de Laval nozzle. The short flight duration for particles and also the gas pressure release in the divergent zone of the nozzle both limit drastically the heat transfer from the hot gas stream to the powder. The coating is mainly formed through severe plastic deformation of the sprayed material that is always a ductile metal. However, if some works are reporting on single ceramic deposit by cold spray (Ref 4–6), ceramics in general could not be cold

This article is an invited paper selected from presentations at the 2011 International Thermal Spray Conference and has been expanded from the original presentation. It is simultaneously published in *Thermal Spray 2011: Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, Hamburg, Germany, September 27–29, 2011, Basil R. Marple, Arvind Agarwal, Margaret M. Hyland, Yuk-Chiu Lau, Chang-Jiu Li, Rogerio S. Lima, and André McDonald, Ed., ASM International, Materials Park, OH, 2011.

C. Feng, V. Guipont, and M. Jeandin, MINES ParisTech-C2P, Evry, France; O. Amsellem, F. Pauchet, and R. Saenger, SCHLUMBERGER, Clamart, France; and S. Bucher and C. Iacob, LIFCO Industrie, Buchy, France. Contact e-mail: vincent.guipont@mines-paristech.fr.



sprayed easily to achieve a thick layer but codeposition of ceramic/metal blended powders has already been introduced successfully in the literature (Ref 7).

The codeposition of blends by cold spray is a flexible processing route to create MMCs with two powders in order to achieve a tailored grade of ceramic content within the coatings. Previous works concerned mainly Al-based MMCs with the addition of SiC (Ref 8),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ref 9), AlN (Ref 10), TiN (Ref 11), diamond (Ref 10), and  $\text{B}_4\text{C}$  (Ref 12, 13). Other metal-ceramic MMCs were also investigated, such as bronze-diamond (Ref 14), Fe-diamond (Ref 15), Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ref 16), and Ni-TiC (Ref 17). A variant of codeposition by cold spray process was separating the injection location of the metallic particles from those of the ceramic particles (Ref 18). In this manner, the ceramic particles were injected radially at various positions with respect to the supersonic flow inside or outside the de Laval nozzle, whereas the metal was fed axially in the subsonic part of the nozzle. Another type of codeposition with dual injections was also applied through a hybrid plasma spray/cold spray system. The purpose was to achieve the plasma spraying of the metal to be melted with the simultaneous cold spraying of the ceramic particles to be embedded in situ in a solid state (Ref 19). From these works implementing codeposition with the aim of achieving MMC coating with high ceramic content, it was always found that many of the ceramic particles were lost during spraying, and it resulted in a rather low ceramic volume content with a maximum level around 20 vol.% in most of the studies cited in this paper.

In this work, we selected boron carbide ( $\text{B}_4\text{C}$ ) as ceramic reinforcer because of its good mechanical properties, high wear and abrasion resistance, remarkable resistance to chemical agents, and very low density. Boron carbide also exhibits a high capacity for neutron absorption, which makes it highly relevant for shielding material in oil logging systems using sensor heads with radiation source on-board (Ref 13). With nickel as the base material to achieve a corrosion-resistant binder material,  $\text{B}_4\text{C}/\text{Ni}$  is a good candidate to investigate one potential MMC solution by cold spray applied in the oil industry. However, there is a gap in density between  $\text{B}_4\text{C}$  ( $2.5 \text{ g/cm}^3$ ) and Ni ( $8.8 \text{ g/cm}^3$ ) that could probably imply some distinction between both materials in terms of kinetic energy during the codeposition process (assuming similar particle size). In the case of various ceramic/metal blends tested by cold spray, it is worth noting that  $\text{B}_4\text{C}/\text{Ni}$  exhibits a density ratio ( $\rho_{\text{ceramic}}/\rho_{\text{metal}}$ ) that is drastically different from all other case studies found in literature (see Fig. 1). This makes this work of great interest in order to explore the combination of a lightweight ceramic codeposited with a heavyweight metal.

One alternative to MMC coating by codeposition is cold spraying of composite powders. It is suggested that the use of composite powders might help to limit the loss of ceramic particles during cold spraying and achieve better contact between metal and ceramic within the coating. WC-Co composite powders that are commercially available for conventional thermal spray processes (high-velocity oxyfuel, detonation, or plasma spraying) could be

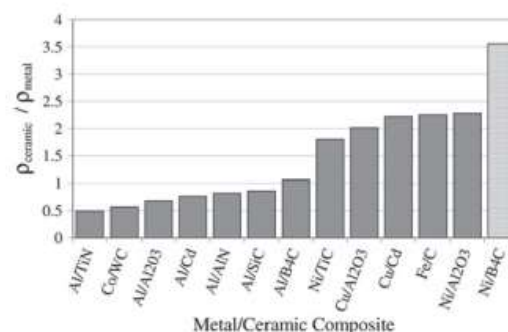


Fig. 1 Density ratio of various ceramic/metal combinations for comparison with Ni/B<sub>4</sub>C

suitable for cold spray and have been investigated in some studies (Ref 20-24). As expected, it was found that cold spray was adapted specifically to manage detrimental heat effects to the WC additives involving micro-sized or even nanosized WC particles. However, as for ceramics (Ref 4), the characteristics of the WC-Co feedstock, such as porosity within single particles (Ref 21), may have a predominant role in cold spray to achieve thick and reliable cermet coatings. Different processing routes have been investigated to prepare composite powders for cold spray through conventional ball milling (Al-TiN, Ref 25), high-energy ball milling (Ni-diamond, Ref 26) or cryomilling (Al-B<sub>4</sub>C, Ref 13). Ceramic particles could also be coated with a thin metallic layer for further blending with a metal to be codeposited (e.g., Ni-coated diamond mixed with bronze, Ref 14, or Ti-coated diamond mixed with Fe, Ref 15) or sprayed directly as experienced by Li et al. in case of Ni-coated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders (Ref 27). For this latter composite powder, a single Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  particle was made of fine aggregated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles surrounded by a rather thick Ni shell (~ 10-20  $\mu\text{m}$ ) leading to particle size around 85  $\mu\text{m}$  in diameter. The resulting MMC coating from Ni-coated powders by cold spray was thick and homogenous even if some alumina losses through the breaking of the Ni shell occurred. In that case, the alumina content was estimated to reach 29 vol.%.

The purpose of this study is to analyze and compare MMC coatings obtained from blended  $\text{B}_4\text{C}$  and Ni powders or from composite Ni-coated  $\text{B}_4\text{C}$  powders. To do this, powders with various fractions of  $\text{B}_4\text{C}$  content ranging between 54 and 87 vol.%  $\text{B}_4\text{C}$  were prepared with the aim of achieving cermetlike MMC involving high  $\text{B}_4\text{C}$  content within the coatings processed by cold spray.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Powder Batches and Cold Spray Parameters

**2.1.1  $\text{B}_4\text{C}$  and Ni Raw Powders and Mixtures.** Details about  $\text{B}_4\text{C}$  and Ni raw powders are given in Table 1. The blending of  $\text{B}_4\text{C}$  and Ni powders has been carried out



**Table 1 Raw powders**

Type	Size, $\mu\text{m}$	Shape	Supplier
Fine $\text{B}_4\text{C}$	22-54 $D(0.5) \approx 35$	Blocky, angular	Washington Mills, USA
Coarse $\text{B}_4\text{C}$	73-250 $D(0.5) \approx 140$	Blocky, angular	ESK, Germany
Ni	20-62 $D(0.5) \approx 35$	Rounded, irregular	Höganäs, Sweden

**Table 2  $\text{B}_4\text{C}$ -Ni blends from mixed raw powders**

$\text{Ni-B}_4\text{C}$ blends(a)	87% MF	84% MF	78% MF	54% MF	87% MF
$\text{B}_4\text{C}$ , vol. %	87	84	78	54	87
$\text{B}_4\text{C}$ , wt. %	65	60	50	25	65

(a) MF: mixed fine  $\text{B}_4\text{C}$ ; MC: mixed coarse  $\text{B}_4\text{C}$

using a commercially available powder mixer (Inversina21, Bioengineering AG, Wald, Switzerland) for 24 h at 390 rpm. Four batches with mixed fine (MF)  $\text{B}_4\text{C}$  and one batch with mixed coarse (MC)  $\text{B}_4\text{C}$  were prepared for various fractions of  $\text{B}_4\text{C}$  as summarized in Table 2. Experimentally, batches of blends were prepared by simply weighing each constituent with corresponding weight percent for  $\text{B}_4\text{C}$ ; this information is also shown in Table 2.

**2.1.2  $\text{B}_4\text{C}$ -Ni Coated Powders.** Batches of composite Ni-coated  $\text{B}_4\text{C}$  powders were developed using a chemical vapor deposition (CVD) facility for the industrial production of coated powders (LIFCO Industrie, Buchy, France). A patented CVD coating process was operated using a fluidized bed furnace reactor. The implementation of a fluidized bed allowed the flow of gaseous reactive species to have a good contact with all the powder particles. The CVD precursors led to the synthesis of pure Ni that was deposited onto the fine  $\text{B}_4\text{C}$  powder ( $D(0.5) \approx 35 \mu\text{m}$ ). Three different amounts of CVD precursors were mixed in the correct proportions with  $\text{B}_4\text{C}$  to prepare three batches of Ni-coated  $\text{B}_4\text{C}$  with 87, 84, and 78 vol. %  $\text{B}_4\text{C}$ , respectively. The  $\text{B}_4\text{C}$  content for Ni-coated  $\text{B}_4\text{C}$  batches were similar to that for MF blends (see Table 2) for further comparison. For such high volume percentage of  $\text{B}_4\text{C}$  in the Ni-coated  $\text{B}_4\text{C}$  feedstock, it was assumed that it would lead to sufficient thickness for the surrounding Ni. Within this range of volume percent of  $\text{B}_4\text{C}$ , it was predicted by a simple calculation that one uniform Ni layer could vary theoretically from 0.8 to 1.5  $\mu\text{m}$  in thickness when coating a 35  $\mu\text{m}$  diam core particle.

**2.1.3 Cold Spray.** Cold sprayed coatings were prepared using a commercial system (KINETICS 3000-M System, CGT-GmbH, Ampfing, Germany). Cold spray parameters are listed in Table 3. The AISI 316L substrates were used as-machined without any surface preparation (no grit blasting) prior to cold spraying. The substrates exhibited a rather smooth surface (typical surface roughness, or  $R_a$ , of  $<0.5 \mu\text{m}$ ) and were only cleaned with ethanol in an ultrasonic bath. For each condition, two

**Table 3 Cold spray parameters**

Process gas	$\text{N}_2$
Gas pressure, MPa	3.0
Gas temperature, $^\circ\text{C}$	600
Standoff distance, mm	20
Nozzle	24TC by CGT
Gun traverse speed, mm/s	300
Overlapping step, mm	1
Powder feed rate, g/min	-10
Substrate (no preparation)	AISI 316L

coating samples were prepared with one pass and five passes, respectively.

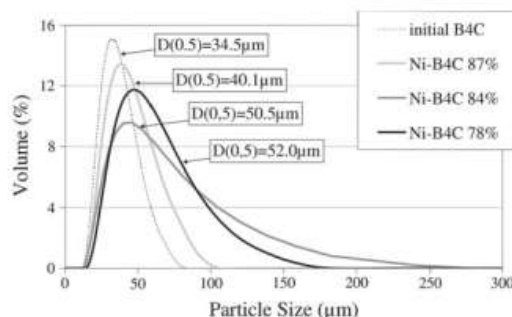
## 2.2 Observations and Analysis

The particle size analysis of  $\text{B}_4\text{C}$  and Ni raw powders and Ni-coated  $\text{B}_4\text{C}$  powders was carried out by the laser diffraction method (Mastersizer 2000 MS, Malvern Instruments, Worcestershire, UK). Powders and as-sprayed coating microstructures were observed by optical microscope (OM) (Axiovert 405M, Carl Zeiss SAS, Le Pecq, France) and scanning electron microscope (SEM) (LEO1450VP, LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge, UK). Further quantitative image analysis (QIA) to determine the volume content of  $\text{B}_4\text{C}$  embedded in the Ni matrix of  $\text{B}_4\text{C}$ /Ni cold spray coatings was achieved using threshold and measurements plug-ins available in imageJ QIA software (Ref 28). The average content was calculated involving three SEM images ( $238 \times 168 \mu\text{m}^2$ ) obtained in the backscattering electron (BSE) mode to enhance the phase contrast between  $\text{B}_4\text{C}$  and Ni. Microhardness was measured on diamond-polished cross-sectioned specimens with 500 g load for 15 s and five indents (Micromet 5124, Buehler, Lake Bluff, IL).

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Ni-Coated $\text{B}_4\text{C}$ Powders

According to the particle size volume analysis given in Fig. 2 and the values of mass median diameter (MMD) at 50 vol. % ( $D_{0.5}$ ), it was observed that the Ni-coated  $\text{B}_4\text{C}$  particle size diameter increased with decreasing  $\text{B}_4\text{C}$  volume percentage mixed with the Ni CVD precursors. This characteristic of the manufacturing of Ni-coated  $\text{B}_4\text{C}$  powders was also underlined by the MMD value that was 34.5  $\mu\text{m}$  for the initial core powder and reached 40.1, 50.5, and 52.0  $\mu\text{m}$  for decreasing  $\text{B}_4\text{C}$  content. An upper limit for MMD seemed to be reached ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) for the two lowest  $\text{B}_4\text{C}$  volume percentages. Figure 2 also shows that for both lowest  $\text{B}_4\text{C}$  volume percentages, broader profiles for the frequency curves were recorded. Actually, this broadening could be related to the formation of large particles ( $>100 \mu\text{m}$ ) that were not present in the core powder. Such phenomenon could probably result from agglomeration of coated particles. This possibility was determined with further observation of such aggregates in the different CVD-coated powders, as shown in the SEM



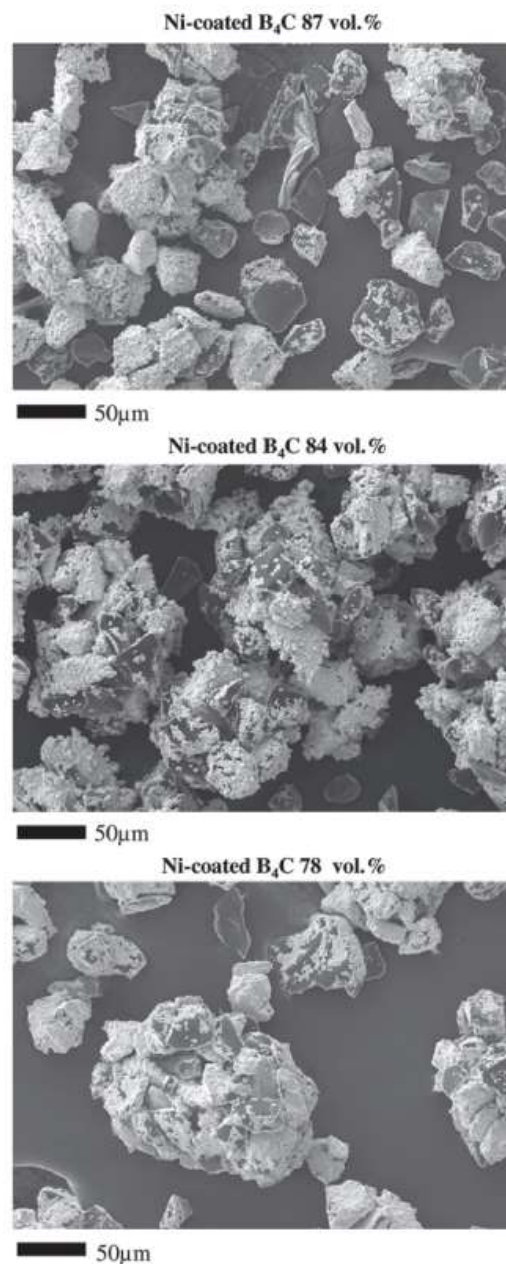
**Fig. 2** Frequency curves and MMDs of initial fine  $B_4C$ - and Ni-coated  $B_4C$  powders (87, 84, 78 vol.%  $B_4C$ )

views at high magnification given in Fig. 3. For the three different  $B_4C$  content values, large agglomerates could be observed, and the larger agglomerated particles corresponded with the lowest  $B_4C$  content that indeed corresponded to highest Ni content in the CVD precursors. For the highest  $B_4C$  volume percentage, the early stages of Ni deposition by CVD could be better observed with the primary deposition and further growth of small Ni particles (or grains) on flat sides and also sharp edges of almost all  $B_4C$  particles. Complete coalescence of such small Ni “islands” led to the creation of  $B_4C$  particles that were fully or partially covered by a homogeneous Ni layer. Some uncoated particles may also be found but were rather limited in number, especially for the lowest  $B_4C$  volume percentage.

From cross-sectional images of resin-mounted and polished CVD-coated powders, it was assessed qualitatively that the CVD Ni layer was getting thicker with decreasing  $B_4C$  content in contact with the CVD precursors. As shown in Fig. 4, the Ni thickness range could be measured precisely by SEM when pointing at some representative areas. According to these measurements, the Ni layer thickness obtained with a fluidized bed CVD process applied on single  $B_4C$  particles could be estimated qualitatively. The highest  $B_4C$  content led to layer thickness around 1–3  $\mu m$ , while it could range between 2 and 6  $\mu m$  for the lowest  $B_4C$  content of this study. It was also noticed that the CVD process could lead to a homogeneous Ni layer for many particles, but it was clear that the thickness ranges were much higher than those targeted and predicted theoretically (see section 2.1). It is likely that some  $B_4C$  particles remained uncoated or partially coated and that large particles were derived from the agglomeration of several Ni-coated  $B_4C$  single particles. These operating issues could be improved with optimized CVD and fluidization parameters. It is suggested that a narrower  $B_4C$  particle size distribution be selected for easier control of the CVD coating process.

### 3.2 $B_4C$ /Ni Composite Coatings

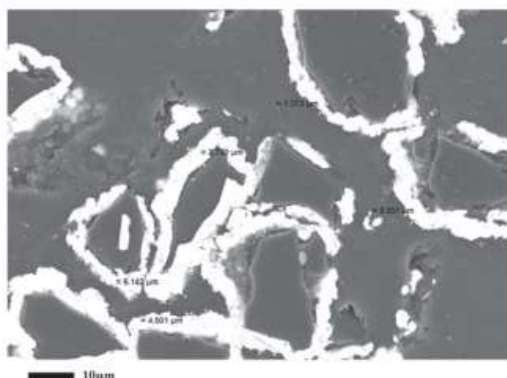
**3.2.1 Coatings Using  $B_4C$ -Ni Blended Powders.** The cross-sectional views at the same magnification of cold



**Fig. 3** Scanning electron images of CVD Ni-coated  $B_4C$  composite powders (87, 84, 78 vol.%  $B_4C$ )

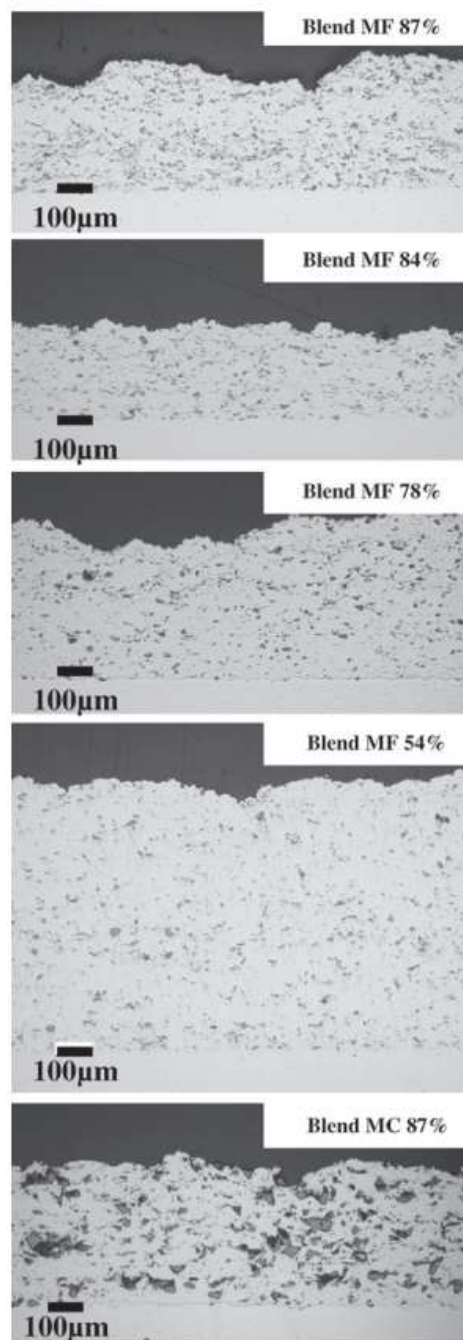
spray coatings obtained with the various blends of  $B_4C$  and Ni powders are given in Fig. 5. Qualitatively, the distribution of the ceramic particles in the Ni matrix was



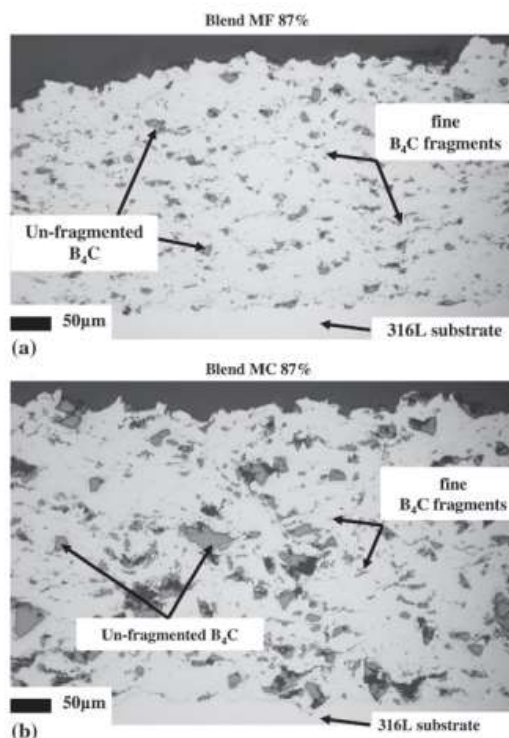


**Fig. 4** Scanning electron cross-sectional images of CVD Ni-coated B<sub>4</sub>C composite powder (78 vol.% B<sub>4</sub>C)

homogeneous, but there was no obvious increase of content of embedded B<sub>4</sub>C particles when the B<sub>4</sub>C content in the feedstock powder was increased. It was also observed in Fig. 5 that the coating thickness was drastically improved for the lower content of ceramic in the feedstock powder (54% MF). When operating with a high level of B<sub>4</sub>C addition, the blended powder flow was disturbed (flushing effects), and the resulting deposition efficiency was obviously lowered. This operating issue could be one of the main drawbacks for the cold spray of two mixed powders when operating a high-level content of a lightweight ceramic in the blend. Another drawback may come from rebounds due to the bow shock effect of the supersonic gas stream on such lightweight particles. Detailed views of 87% MF and 87% MC are given in Fig. 6. The significant fragmentation undergone by B<sub>4</sub>C particles by repeated impacts of other incoming particles can be evidenced through numerous micro-sized B<sub>4</sub>C particles that are distributed in the Ni matrix. Such breaking behavior probably led to the enhancement of ceramic losses during coating formation. Fragmented B<sub>4</sub>C particles were also embedded. Even if coarser B<sub>4</sub>C particles were embedded when implementing the coarse B<sub>4</sub>C in the starting blend (87% MC), it was assessed qualitatively (Fig. 5, 6) that unfragmented particles were all with a smaller size range than in the B<sub>4</sub>C raw powder used for both MF and MC blends (see Table 1). Thus, the use of coarse and heavy B<sub>4</sub>C particles was rather inefficient regarding the capability for such large particles ( $D(0.5) \approx 140 \mu\text{m}$ ) to be embedded. It suggested that the finer B<sub>4</sub>C particles in the blends (roughly with diameter  $< 50 \mu\text{m}$ ) have a better capability to reach the substrate and/or to be kept unfragmented than coarser ones. The presence of some small fragments and the achievement of a sharp profile at the interface with the substrate testified to the “grit-blasting” effect of B<sub>4</sub>C particles that occurred during the early steps of the process. However, only a few B<sub>4</sub>C particles were directly embedded in the substrate. Therefore, the direct contact between AISI 316L and Ni at the interface was a dominant characteristic. However, it was noted that any MF and MC



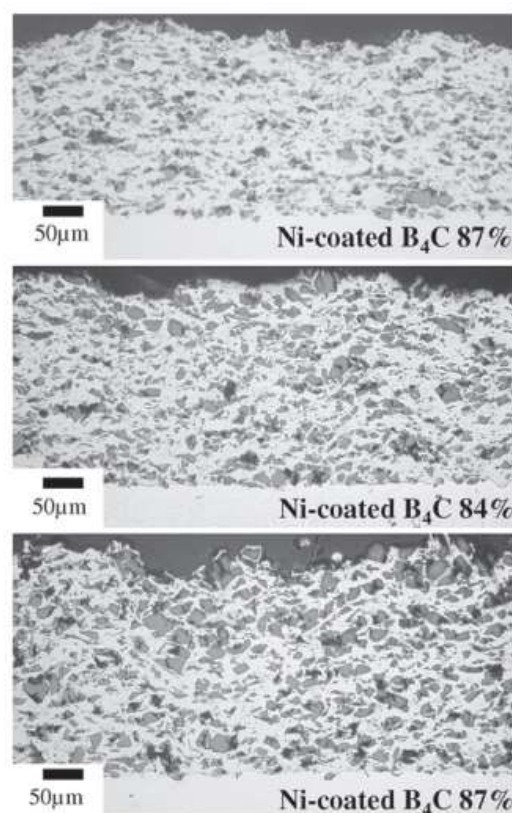
**Fig. 5** Cross-sectional images (optical microscopy, or OM) of B<sub>4</sub>C/Ni composite coatings by cold spray for MF and MC blends (coating samples prepared with 5 passes)



**Fig. 6** Detailed images (OM) of  $B_4C/Ni$  composite coatings by cold spray 87% MF (a) and 87% MC (b) (coating samples prepared with 5 passes)

$B_4C/Ni$  coatings on AISI 316L did not delaminate after deposition while it was the case for the Ni coating.

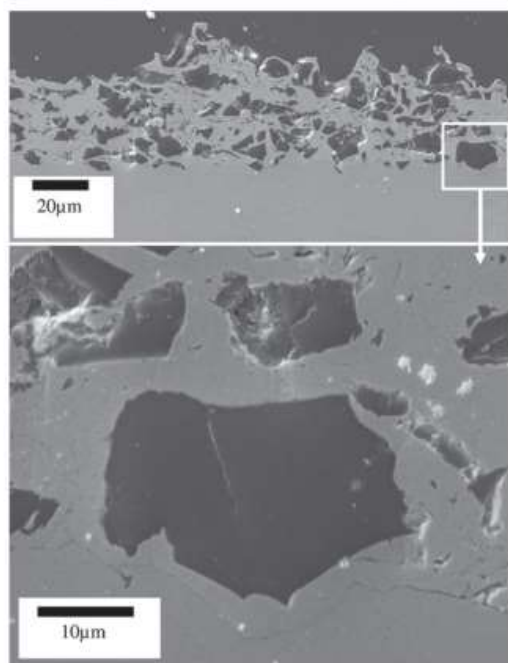
**3.2.2 Coatings Using Ni-Coated  $B_4C$  Composite Powders.** Cross-sectional views at the same magnification of single pass coatings obtained with increasing  $B_4C$  content in Ni-coated  $B_4C$  composite powders are given in Fig. 7. The coating microstructures obtained from CVD-coated powders exhibited an original feature with numerous unfragmented ceramic particles distributed within a dense Ni coating. Most of the  $B_4C$  particles were fully embedded and still surrounded by their initial CVD Ni layer. The low deposition efficiencies (10-20%) that were obtained for CVD-coated powders evidenced in an indirect way that many  $B_4C$  particles were lost during the coating formation. Although there was an obvious beneficial influence of the Ni layer that protected the  $B_4C$  particles against fragmentation, the losses of  $B_4C$  were also evidenced through the presence of fine  $B_4C$  fragments dispersed in the Ni metal. If coatings from blended powders or CVD-coated powders both exhibited fine fragments, it was obvious that the CVD-coated powders led to a significant increase of  $B_4C$  content within the cold spray coatings (Fig. 7).



**Fig. 7** Cross-sectional images (OM) of  $B_4C-Ni$  composite coatings by cold spray for Ni-coated  $B_4C$  composite powders at 87, 84, and 78 vol.%  $B_4C$  (coating samples prepared with 5 passes)

The cross section of a single-pass Ni-coated 78%  $B_4C$  was observed by SEM (Fig. 8). Single-pass coatings were achieved in order to limit the cumulative abrasion/fragmentation due to much-repeated impacts of Ni-coated and also uncoated  $B_4C$  particles. In such monolayer coatings, many unfragmented  $B_4C$  particles were also seen on the top of the coating, which confirmed the beneficial influence of the surrounding Ni layer to achieve a more efficient embedding. However, it was also observed that the surrounding Ni layer could be partially or totally detached from the  $B_4C$  core. From this feature and the observation of the Ni matrix, it was established that the detached metal remained in the composite coating after being flattened to achieve a kind of lamellar structure. Only a few fine pores could exist in between such Ni lamellae. From a representative detailed view of one unfragmented Ni-coated  $B_4C$  particle at the interface, see Fig. 8 (bottom), it was assessed that the CVD Ni layer could keep its integrity and act an interlayer in between the substrate and the  $B_4C$  particle. Moreover, the impact of such





**Fig. 8** Cross-sectional images (SEM) of a single-pass coating with Ni-coated 78 vol.% B<sub>4</sub>C composite powder and detail of the Ni CVD layer of an unfragmented particle at the interface

unfragmented and coated particles led to a sharp profile at the interface that was due to the deformation of the substrate following the angular morphology of the B<sub>4</sub>C particle throughout the Ni layer. Indeed, according to this latter observation the Ni layer could be considered an efficient shock absorber to prevent B<sub>4</sub>C fragmentation and also promote B<sub>4</sub>C adhesion involving a more appropriate metal/metal contact during the coating formation. This shock-absorbing effect probably also prevented abrasion/fragmentation of already deposited particles by subsequent incoming particles. This could probably explain the obvious difference in B<sub>4</sub>C content between blended and CVD-coated powders. The main limitation of such absorbing effect may come from incoming particles or already deposited B<sub>4</sub>C particles that were uncoated, partially coated B<sub>4</sub>C, or with a detached Ni layer. All these particles may act as grit particles that will favor ceramic/metal or ceramic/ceramic contacts for further abrasion and fragmentation.

**3.2.3 B<sub>4</sub>C Volume Content in B<sub>4</sub>C/Ni Composite Coatings.** The assessment of B<sub>4</sub>C volume content by QIA in B<sub>4</sub>C/Ni cold spray coatings confirmed the qualitative observations of cross-sectioned specimens when comparing microstructures obtained from blended or CVD-coated powders. The QIA results are summarized in Table 4. The MF blends all exhibited a rather low B<sub>4</sub>C content (~5-10 vol.% B<sub>4</sub>C), while the MC blend involving the coarser B<sub>4</sub>C particles had the highest B<sub>4</sub>C content

**Table 4** B<sub>4</sub>C vol.% embedded in coatings by QIA and microhardness

Powders	Coating content (QIA), vol.% B <sub>4</sub> C	Coating microhardness, HV <sub>0.05</sub>
Blends		
87% MF	10.5 ± 0.6	290 ± 12
84% MF	6.9 ± 0.8	273 ± 18
78% MF	7.6 ± 0.8	336 ± 25
54% MF	4.8 ± 0.7	259 ± 6
87% MC	18.7 ± 0.7	287 ± 23
Single Ni	...	214 ± 5
Ni <sub>CVD</sub> -B <sub>4</sub> C		
Ni <sub>CVD</sub> -87 vol.%B <sub>4</sub> C	32.7 ± 1.3	429 ± 41
Ni <sub>CVD</sub> -84 vol.%B <sub>4</sub> C	42.1 ± 2.0	385 ± 33
Ni <sub>CVD</sub> -78 vol.%B <sub>4</sub> C	44.0 ± 4.1	324 ± 26

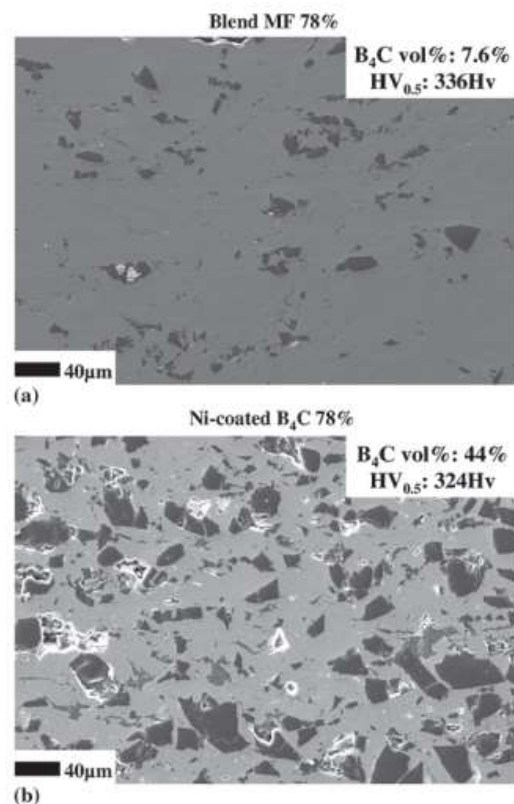
(18.7 vol.%). Such increase in content was apparently not in the number of embedded particles. Indeed, as shown in Fig. 6(b), the actual presence of larger unfragmented particles, if compared with unfragmented particle size in MF coatings (e.g., see Fig. 6a), probably explains such a drop in content measured by QIA. In the case of MF coatings, the lowest B<sub>4</sub>C volume percentage in B<sub>4</sub>C/Ni cold spray coatings was consistent with the lowest B<sub>4</sub>C volume percentage in MF blended powders (54% MF). Conversely, as it could be expected, the highest B<sub>4</sub>C volume percentage was for the 87% MF powder. Nevertheless, it was observed qualitatively that more numerous fine fragments were detected in the case of the 54% MF (see Fig. 5a). Indeed, it is claimed that the fraction of such fine fragments contributed significantly to the content level measured by QIA. Further development of QIA is needed to separate both populations of fragmented and unfragmented B<sub>4</sub>C particles that could not be easily differentiated by a conventional gray level threshold. In such optimization work, the development of a specific particle analysis tool by QIA will be needed to better discriminate MF-, MC-, and also CVD-coated feedstocks through the quantitative assessment of size distribution of embedded B<sub>4</sub>C particles. In the case of Ni-coated B<sub>4</sub>C powders, a significant difference in B<sub>4</sub>C volume percentage was highlighted when compared with both MF and MC coatings types. B<sub>4</sub>C volume percentages were all much higher, ranging from 32.7 to 44.0% (see Table 4). Such high ceramic content in composite coatings by cold spray is the most significant result of this work. It was also noticeable that contrary to the MF and MC coatings, the B<sub>4</sub>C volume percentages in coatings were all the more high since the B<sub>4</sub>C volume percentages in coated powder were low. Indeed, lower B<sub>4</sub>C volume percentages in coated powders led to higher thickness of the surrounding Ni and probably fewer uncoated B<sub>4</sub>C particles in the batch. This ascertained the beneficial effect of the surrounding Ni layer that favored embedding and prevented fragmentation through the promotion of metal/metal contact with further absorption of the impact shock energy undergone by B<sub>4</sub>C particles during the coating formation.

**3.2.4 B<sub>4</sub>C Microhardness in B<sub>4</sub>C/Ni Composite Coatings.** The B<sub>4</sub>C volume content in the composite coatings



could also be related to microhardness values as listed in Table 4. In a comparison of the microhardness of a single Ni coating to the MF and MC coatings, only a slight hardening was evaluated, ranging from +50 HV minimum to +120 HV maximum. The lowest microhardness in the coating was measured for the powder with the lower  $B_4C$  content (54% MF). However, there was an actual difficulty in drawing consistent conclusions about microhardness values regarding  $B_4C$  content in the composite coatings. This difficulty was highlighted with the comparison of 87% MF and 87% MC (see Fig. 6), for which microhardness values were similar, while  $B_4C$  content was drastically different. In this case, the main obvious difference was the presence of more numerous  $B_4C$  fine fragments in the case of 87% MF, while coarser and unfragmented  $B_4C$  particles were further embedded in the case of 87% MC. Thus, if an increase in microhardness was clearly ascertained with addition of  $B_4C$  to Ni involving codeposition, there was no relevant relationship between increasing  $B_4C$  content up to 20 vol.% measured by QIA with microhardness in the case of blended coatings. For further discussion, Bae et al. (Ref 29) measured microhardness ( $HV_{0.1}$ ) on pure Ni cold spray coatings ranging between 220 and 310 HV for various spraying conditions. Therefore, it could be suggested that the microhardness values obtained in this work using blends of powders could result to a large extent from the intrinsic microhardness of the Ni with aid of the shot-peening effect induced by the ceramic impacts. Further work is needed to better estimate the role of embedded  $B_4C$  on hardness.

In the case of CVD-coated powders, it was clearly established that the highest  $B_4C$  volume percentage in the coating led to the lower microhardness and vice versa. In addition, if compared with microhardness of single Ni by cold spray, the hardening reached +215 HV maximum, which can make this type of coatings much harder than those obtained with blends of powders and those found in literature (Ref 27). However, in the particular case of CVD-coated powders by cold spray, the resulting matrix is made of overlapped Ni lamellae derived from detached Ni layers. Therefore, the comparison of microhardness with coatings from blends may be questionable. Nevertheless, according to these results, it was obvious that the CVD-coated powders could lead to both higher levels of microhardness and  $B_4C$  volume percentages, if compared with blends of powders. The maximum microhardness of this study was for  $Ni_{CVD}$ -87 vol.% $B_4C$  and reached 429  $HV_{0.5}$ . If the lower  $B_4C$  volume percentage can lead to the harder coating, it is suggested that the role of the Ni matrix might be predominant on the resulting mechanical behavior. This assumption was also supported when comparing the coating from 78% MF blends with the coating from  $Ni_{CVD}$ -78 vol.% $B_4C$  (see Fig. 9). In these cases, both coatings exhibited a similar microhardness, while  $B_4C$  volume percentages in the coating were drastically different. From this statement and according to others' studies (Ref 27), it was obvious that microhardness measurement on ceramic/metal composite by cold spray might cause controversy and is not well understood.



**Fig. 9** Cross-sectional images (SEM) of  $B_4C$ -Ni composite coatings by cold spray from blend 78% MF (a) or Ni-coated 78%  $B_4C$  composite powders (b) (coating samples prepared with 5 passes)

Therefore, a more reliable study of the microhardness could help, for instance, through the observation of the indentation area in order to better estimate the local mechanical behavior of such metal/ceramic composite coatings both from blends or CVD-coated powders.

#### 4. Conclusions

MMC  $B_4C$ /Ni coatings from blends and Ni-coated  $B_4C$  powders were prepared by cold spray for feedstock powders involving various  $B_4C$  content values. The CVD-coated powders had larger diameters due to the deposition of Ni CVD, and some large particles ( $>100\ \mu m$ ) occurred in the feedstock through agglomeration of isolated Ni-coated particles. With blends, the  $B_4C$  content was always less than 20 vol.%, and numerous micro-sized  $B_4C$  fragments were detected. CVD-coated powders led to a much higher content of unfragmented  $B_4C$  particles in the cold spray coatings. It could reach  $44.0 \pm 4.1$  vol.% for

the Ni<sub>CVD</sub>-87 vol.%B<sub>4</sub>C, which is a remarkable value. The coating microstructures obtained from CVD-coated powders exhibited an original feature. The detached Ni layer formed a lamellar structure for the Ni matrix. The Ni CVD layer could be considered an efficient shock absorber to prevent B<sub>4</sub>C fragmentation and promote B<sub>4</sub>C adhesion when implementing a metal/metal contact. Therefore, the highest B<sub>4</sub>C content in the composite coating was obtained for the lowest B<sub>4</sub>C content in the CVD-coated powder. Indeed, the lowest B<sub>4</sub>C content in the coated powder corresponded to the highest thickness of surrounding Ni. CVD-coated powders led to both higher levels of microhardness and B<sub>4</sub>C volume percentage if compared with blends of powders. However, for both blends and CVD-coated powders, the resulting coating microhardnesses of the MMC were not dependent on the total amount of B<sub>4</sub>C. Nevertheless, a high level of microhardness was reached ( $429 \pm 41$  HV<sub>0.5</sub>) in this work. A more reliable study of the microhardness with regard to the composite microstructures and the distribution of unfragmented and fine fragments is needed. This could help to manage further optimization of the CVD-coated powders by selecting an appropriate particle size for B<sub>4</sub>C and investigate the influence of coated powder agglomeration on coating formation.

### Acknowledgments

This work was initiated through the collaborative Liaison Program of the "Cold Spray Club" (mat.ensmp.fr/clubcoldspray). The authors would like to thank Mr. F. Borit from MINES ParisTech for cold spraying experiments.

### References

1. A. Neville, F. Reza, S. Chiovelli, and T. Revega, Assessing Metal Matrix Composites for Corrosion and Erosion-Corrosion Applications in the Oil Sands Industry, *Corrosion*, 2006, **62**(8), p 657-675
2. J. Nurminen, J. Nakki, and P. Vuoristo, Microstructure and Properties of Hard and Wear Resistant MMC Coatings Deposited by Laser Cladding, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2009, **27**(2), p 472-478
3. H.L.D. Lovelock, Powder/Processing/Structure Relationships in WC-Co Thermal Spray Coatings: a Review of the Published Literature, *J. Therm. Spray Technol.*, 1998, **7**(3), p 357-373
4. M. Yamada, I. Hiroaki, H. Nakano, and M. Fukumoto, Cold Spraying of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Coating with Nitrogen Process Gas, *J. Therm. Spray Technol.*, 2010, **19**(6), p 1218-1223
5. J.-O. Kliemann, H. Gutzmann, F. Gaertner, H. Hubner, C. Borchers, and T. Klassen, Formation of Cold-Sprayed Ceramic Titanium Dioxide Layers on Metal Surfaces, *J. Therm. Spray Technol.*, 2010, **20**(1-2), p 292-298
6. D. Seo, M. Sayar, and K. Ogawa, SiO<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub> Formation on Inconel 625 Surface via SiC Coating Deposited by Cold Spray, *Surf. Coat. Technol.*, 2012, **206**(11-12), p 2851-2858
7. A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov, and V.M. Fomin, *Cold Spray Technology*, Elsevier, 2007, 328 p
8. E. Sansoucy, P. Marcoux, L. Ajdelsztajn, and B. Jodoin, Properties of SiC-Reinforced Aluminum Alloy Coatings Produced by the Cold Gas Dynamic Spraying Process, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, **202**(16), p 3988-3996
9. Q.A. Wang, K. Spencer, N. Birbilis, and M.X. Zhang, The Influence of Ceramic Particles on Bond Strength of Cold Spray Composite Coatings on AZ91 Alloy Substrate, *Surf. Coat. Technol.*, 2010, **205**(1), p 50-56
10. T.H. Van Steenkiste, A. Elmoursi, D. Gorkiewicz, and B. Gillispie, Fracture Study of Aluminum Composite Coatings Produced by the Kinetic Spray Method, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **194**(1), p 103-110
11. W.Y. Li, G. Zhang, X.P. Guo, H.L. Liao, and C. Coddet, Characterizations of Cold-Sprayed Tin Particle-Reinforced Al Alloy-Based Composites—From Structures to Tribological Behaviour, *Adv. Eng. Mater.*, 2007, **9**(7), p 577-583
12. J. Haynes, A. Pandey, J. Karthikeyan, and A. Kay, Cold Sprayed Discontinuously Reinforced Aluminum (DRA), *Thermal Spray 2006: Building on 100 Years of Success*, B.R. Marple, et al., Ed., May 15-18, 2006 (Seattle, WA), ASM International, 2006, p 115-120
13. M. Yandouzi, A.J. Bottger, R.W.A. Hendrikx, M. Brochu, P. Richer, A. Charest, and B. Jodoin, Microstructure and Mechanical Properties of B<sub>4</sub>C Reinforced Al-Based Matrix Composite Coatings Deposited by CGDS and PGDS Processes, *Surf. Coat. Technol.*, 2010, **205**(7), p 2234-2246
14. H. Na, G. Bae, S. Shin, S. Kumar, H. Kim, and C. Lee, Advanced Deposition Characteristics of Kinetic Sprayed Bronze/Diamond Composite by Tailoring Feedstock Properties, *Compos. Sci. Technol.*, 2009, **69**(3-4), p 463-468
15. H.J. Kim, D.H. Jung, J.G. Jang, C.H. Lee, Assessment of Metal/Diamond Composite Coatings by Cold Spray Deposition, *Thermal Spray 2006: Building on 100 Years of Success*, B.R. Marple et al., Ed., ASM International, Seattle, WA, 2006, p 197-201
16. K.I. Triantou, C.I. Sarafoglou, D.I. Pantelis, D.K. Christoulis, V. Guipont, and M. Jeandin, A Microstructural Study of Cold Sprayed Cu Coatings on 2017 Al Alloy, *International Thermal Spray Conference (ITSC 2008)*, E. Lugscheider, Ed., DVS, Maastricht, The Netherlands, 2008, p 49-53
17. M. Beneteau, W. Birtch, J. Villafuerte, J. Paille, M. Petrocic, R.G. Maev, E. Strumban, V. Leshchynsky, Gas Dynamic Spray Composite Coatings for Iron and Steel Castings, *Thermal Spray 2006: Building on 100 Years of Success*, B.R. Marple et al., Ed., ASM International, Seattle, WA, 2006, p 127-132
18. A. Sova, V. Kosarev, A. Papyrin, and I. Smurov, Effect of Ceramic Particle Velocity on Cold Spray Deposition of Metal-Ceramic Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 2011, **20**(1-2), p 285-291
19. H. Na, G. Bae, K. Kang, H. Kim, J.J. Kim, and C. Lee, Effect of Thermally Softened Bronze Matrix on the Fracturing Behavior of Diamond Particles in Hybrid Sprayed Bronze/Diamond Composite, *J. Therm. Spray Technol.*, 2010, **19**(5), p 902-910
20. A.S.M. Ang, C.C. Berndt, and P. Cheang, Deposition Effects of WC Particle Size on Cold Sprayed WC-Co Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2011, **205**(10), p 3260-3267
21. P.H. Gao, Y.G. Li, C.J. Li, G.J. Yang, and C.X. Li, Influence of Powder Porous Structure on the Deposition Behavior of Cold-Sprayed WC-12Co Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 2008, **17**(5-6), p 742-749
22. H.J. Kim, C.H. Lee, and S.Y. Hwang, Fabrication of WC-Co Coatings by Cold Spray Deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **191**(2-3), p 335-340
23. R.S. Lima, J. Karthikeyan, C.M. Kay, J. Lindemann, and C.C. Berndt, Microstructural Characteristics of Cold-Sprayed Nanostructured WC-Co Coatings, *Thin Solid Films*, 2002, **416**(1-2), p 129-135
24. M. Yandouzi, L. Ajdelsztajn, and B. Jodoin, WC-Based Composite Coatings Prepared by the Pulsed Gas Dynamic Spraying Process: Effect of the Feedstock Powders, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, **202**(16), p 3866-3877 and Err. 2008, **202**(21), p 5217
25. W.Y. Li, G. Zhang, C. Zhang, O. Elkedim, H. Liao, and C. Coddet, Effect of Ball Milling of Feedstock Powder on Microstructure and Properties of Tin Particle-Reinforced Al Alloy-Based Composites Fabricated by Cold Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 2008, **17**(3), p 316-322
26. X.-K. Suo, C.-J. Li, G.-J. Yang, C.-X. Li, Formation of Diamond/NiCrAl Cermet Coating Through Cold Spray, *Thermal Spray*



- 2006: *Building on 100 Years of Success*, B.R. Marple et al., Ed., ASM International, Seattle, WA, 2006, p 249-254
27. W.Y. Li, C. Zhang, H.L. Liao, J.L. Li, and C. Coddet, Characterizations of Cold-Sprayed Nickel-Alumina Composite Coating with Relatively Large Nickel-Coated Alumina Powder, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, **202**(19), p 4855-4860
28. W.S. Rasband, *ImageJ*, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2011
29. G. Bae, K. Kang, H. Na, J.J. Kim, and C. Lee, Effect of Particle Size on the Microstructure and Properties of Kinetic Sprayed Nickel Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2010, **204**(20), p 3326-3335





---

4.3. V.Guipont et al. : Bond strength determination of hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrates using the LAsER Shock Adhesion Test (LASAT), Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2010

---

# Bond strength determination of hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrates using the Laser Shock Adhesion Test (LASAT)

Vincent Guipont,<sup>1</sup> Michel Jeandin,<sup>1</sup> Sebastien Bansard,<sup>2</sup> Khiam Aik Khor,<sup>2</sup> Mariette Nivard,<sup>3</sup> Laurent Berthe,<sup>3</sup> Jean-Paul Cuq-Lelandais,<sup>4</sup> Michel Boustie<sup>4</sup>

<sup>1</sup>MINES ParisTech, Centre des Matériaux, CNRS UMR 7633, Centre de Compétence en Procédés de Projection, BP 87, 91003 Evry Cedex, France

<sup>2</sup>Nanyang Technological University, School of Mechanical and Aerospace Engineering, 50, Nanyang Avenue, Singapore 639798, Singapore

<sup>3</sup>Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire pour l'Application des Lasers de Puissance, UPR CNRS 1578, 16 Bis, Avenue Prieur de la Côte d'Or, 94114 Arcueil Cedex, France

<sup>4</sup>Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, Laboratoire de Combustion et de Détonique, UPR CNRS 9028, 1, Avenue Clément Ader, BP 109, 86961 Chasseneuil-Futuroscope Cedex, France

Received 6 October 2009; revised 28 April 2010; accepted 20 May 2010

Published online 28 September 2010 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI: 10.1002/jbm.a.32907

**Abstract:** An adhesion test procedure applied to plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings to measure the "LASAT threshold" (Laser Shock Adhesion test) is described. The good repeatability and minimal discrepancy of the laser-driven adhesion test data were ascertained for conventional plasma sprayed HA coatings. As a further demonstration, the procedure was applied to HA coatings with diverse characteristics on the ceramic/metal interface. Different preheating and grit blasting conditions and the presence of a thick plasma-sprayed Ti sublayer or a thin TiO<sub>2</sub> layer prepared by oxidation were investigated through LASAT. It was assessed that a rough surface can significantly improve the coating's bond strength. However, it was also demonstrated that a thin TiO<sub>2</sub> layer on a smooth Ti-6Al-4V substrate can have a major influence on ad-

hesion as well. Preheating up to 270°C just prior to the first HA spraying pass had no effect on the adhesion strength. Further development of the procedure was done to achieve an *in situ* LASAT with *in vitro* conditions applied on HA coatings. To that end, different crystalline HA contents were soaked in simulated body fluid (SBF). Beyond the demonstration of the capability of this laser-driven adhesion test devoted to HA coatings in dry or liquid environment, the present study provided empirical information on pertinent processing characteristics that could strengthen or weaken the HA/Ti-6Al-4V bond. © 2010 Wiley Periodicals, Inc. *J Biomed Mater Res Part A* 95A: 1096–1104, 2010.

**Key Words:** hydroxyapatite, plasma spraying, bond strength, laser spallation, shock wave

## INTRODUCTION

The adhesion of plasma-sprayed hydroxyapatite (HA), Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> coatings is a major concern for cementless hip, knee, or dental prosthesis. The 80–100 µm bioactive HA layer facilitates a close-fitting anchorage of the implant into the hosting bone. It also favors new bone in-growth to enable a strong and durable implantation. However, in general, ceramic/metal bonds do suffer from poor adhesion. This feature is particularly critical for the plasma-sprayed HA coatings. In effect, such coating technique requires a very narrow process parameters window to achieve a balance of both heat and velocity transfers from the plasma to the HA powders. The melting and projection of HA powder must be sufficient to enable a good adhesion/cohesion of the deposit but it is also mandatory to prevent severe thermal decomposition of the crystalline HA. Therefore, the adhesion of HA coatings is a key issue to be addressed. In consideration for patients undergoing a surgical operation, it is absolutely necessary to avoid the HA-coating chipping when the prosthesis is press-fitted. Moreover, it is also essential to keep a sound integrity of the

HA/metal bond from the early post-operative stage to the long "in vivo" period within the human body. A good adhesion of the HA coating does contribute to ensure a homogeneous and long lasting bone apposition.<sup>1,2</sup>

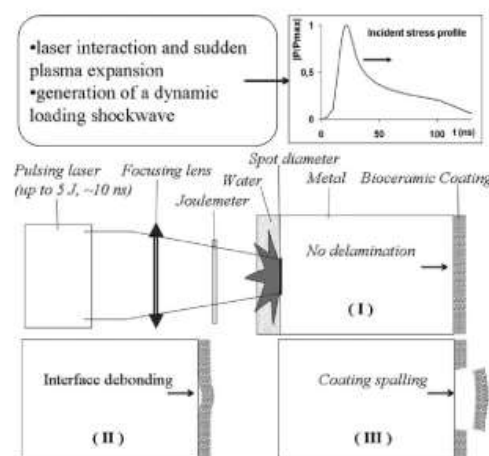
Adhesion testing methods applied to thermally-sprayed coatings have been reviewed by Lin and Berndt.<sup>3</sup> For HA coatings, both fracture toughness measurements involving specific-coated samples and failure stress analysis with tensile adhesion test (TAT) of glued HA-coated disks have been reported.<sup>4–7</sup> The TAT is undoubtedly the more widely used technique in laboratories and also in biomedical industries according to the ASTM C633 standard test. The production control of adhesion applied to HA coatings are of great importance to make out quality certificates. The industrial quality control acceptance is in the range of around 10–15 MPa by the TAT method. This range is in agreement with values found previously.<sup>4,5</sup> When higher adhesion level is stated for plasma sprayed HA/Ti, up to 70 MPa,<sup>8</sup> there might be some controversy and such values could probably not be accepted as valid. Discrepancy could come from unavoidable measuring

**Correspondence to:** V. Guipont; e-mail: vincent.guipont@mines-paristech.fr

errors due to the glue layer used in the TAT method. There exists the possible penetration into the porous HA coating and the relative high thickness of the glue compared to those of the coating that could alter the coating's response during the test. In addition, the interface fracture can be adhesive and/or cohesive. This mixed failure mode can also limit the interpretation of the TAT due to a nonuniform stress field at the interface.<sup>7</sup> Therefore, to overcome some of the limits of the conventional TAT, there is a need for novel adhesion test that will enable a more simple, fast, flexible, and reliable implementation of adhesion testing applied to HA coatings. Furthermore, there is a strong interest to improve the knowledge about the evolution of the intrinsic interfacial strength of thermally-sprayed HA coating during the different stages of its lifespan: that is, after the production or after a long-term storage or even, after being bioactivated *in vitro*.

The "LASer Shock Adhesion Test" (LASAT) is an application of the laser spallation process that was introduced in the 80s by Vossen<sup>9</sup> to create spalled coatings from laser shockwaves. The first effort to quantify the laser spallation phenomenon was done by Gupta et al.<sup>10,11</sup> They also pioneered development of subnanosecond rise-time laser-generated stress waves to test various thin films (less than 1  $\mu\text{m}$ ). Wang et al.<sup>12</sup> confirmed work of Gupta et al. by testing thicker films (6  $\mu\text{m}$ ) produced by sputtering or chemical vapor deposition (CVD) technologies. The first work on HA-based bioceramic coated on Ti-6Al-4V alloy involving this laser spallation method (with solid water glass as confining medium of the laser shock) was carried out by Van Dijk et al. on thin Ca-PO films (3- $\mu\text{m}$  thick) obtained by RF magnetron sputtering in case of various deposition parameters.<sup>13</sup> Early developments of the so-called LASAT were carried out to debond much thicker coatings (several tens to hundreds of micrometers) that were also actual industrial coatings obtained by electrolytic deposition or thermal spraying.<sup>14,15</sup> More recent works on such thick metallic or ceramic coatings obtained by CVD,<sup>16</sup> thermal spraying,<sup>17–20</sup> and cold spraying,<sup>21</sup> ascertained that such laser technique could be applied to measure the interface strength of various thick, porous, and rough coating systems. A comparative study has been completed in the case of half-millimeter thick plasma-sprayed copper coatings onto Al-based substrate by Arrigoni et al.<sup>22</sup> The LASAT was compared to the tensile adhesion test, namely pull-out test (ASTM C633) and also to the "bulge and blister" test. The discrimination and ranking of the different adhesion levels were checked to be all in keeping.

In this context, LASAT is a very attractive testing tool to measure the interface strength of HA coatings.<sup>23,24</sup> It is a non-contacting technique to generate a high-level and short duration stress shockwave induced by a nanoseconds laser single pulse. The laser beam is focused on a small area (a few  $\text{mm}^2$ ) of the substrate side (a water droplet can be used as confining medium). After propagating across the substrate and the coating, the incident compressive stress wave is reflected backward into a tensile stress wave that could then debond (i.e., create an interfacial crack) a coating when crossing it. The LASAT threshold is determined by increasing in stages the input laser fluency (in  $\text{J m}^{-2}$ ) up to the first energy level



**FIGURE 1.** Schematic description of LASAT applied to HA coatings with increasing laser shock pressure below (I) and above the LASAT threshold (II and III).

for which first delamination occurs (Fig. 1). Thus, the interface strength of a coated sample could be qualitatively assessed without intricate preparation and fixtures.

Quantitatively, stress-displacement gradients due to shock-wave propagation can be neglected when a thin foil is tested. In this specific case, the maximum loading stress is directly measured by solving analytical equations equivalent to Newton's second law<sup>12</sup> from velocity profile recorded during the shock (by an optical interferometer). For thick coatings, like the plasma-sprayed HA coatings, further numerical simulations involving wave elastic mechanics throughout a bilayered material must be implemented to simulate the stress profile history. In that case, one-dimensional shockwave propagation in a bulk material could be assumed for a substrate/coating total thickness less than two or three times the diameter of the irradiated spot area.<sup>25</sup> The LASAT applied to HA coatings simply uses a calibrated and normalized pressure profile as input data,  $|P/P_{\text{max}}| = f(t)$  (see Fig. 1), to calculate the maximum tensile stress at the interface of a bilayered system. Thus, from the experimental LASAT threshold and the corresponding calibrated input peak pressure, the intrinsic adhesion strength of the bioceramic coating can be determined as given in Refs. 26,27.

In this article, the development of a specific adhesion testing procedure applied to plasma sprayed HA coatings to measure the LASAT threshold in dry or liquid (water-based) environment is described. From preliminary experiments,<sup>19,23,24</sup> further numerical calculations are implemented in case of the HA/Ti-6Al-4V system to estimate the maximum interfacial stress (i.e., the tensile bond strength) that corresponded to the measured LASAT threshold. This procedure was rationalized in this article in case of conventional HA coatings and then applied to several HA/Ti-6Al-4V interfaces that were designed to vary the characteristics of the junction. To that end, the morphology (roughness), the nature (preoxidation), and the contact conditions (substrates temperature) were



**TABLE I. Plasma Spray Conditions**

Material	Plasma	Powder	Thickness
HA#1	Ar/He 500A	NTU 20–45 $\mu\text{m}$	150 $\mu\text{m}$
HA#2	Ar/N <sub>2</sub> 500A	NTU 20–45 $\mu\text{m}$	150 $\mu\text{m}$
HA#3	Ar/N <sub>2</sub> 500A	Tomita 45–120 $\mu\text{m}$	275 $\mu\text{m}$
cp-Ti	Ar/H <sub>2</sub> 650A	Pyrogenesis 45–75 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$

modified involving strictly similar plasma spraying parameters. Further development was done to achieve an original procedure for LASAT with *in vitro/in situ* conditions. In this frame, the LASAT procedure was applied to HA coatings that contained different crystalline HA ratio and that were immersed into simulated body fluid (SBF) for various soaking periods. The main advantage of the LASAT is to enable the adhesion test without removal of the sample from the SBF solution for several immersion durations. Beyond the demonstration of the capability of this laser-driven adhesion test devoted to HA coatings in dry or liquid environment, the present study aims at providing sound information about the characteristics of the interface that could strengthen or weaken the HA/Ti-6Al-4V bond.

## MATERIALS AND METHODS

### HA/Ti-6Al-4V systems

Rolled Ti-6Al-4V (wt %) alloy with  $50 \times 24 \times 2.5 \text{ mm}^3$  plate was selected as substrate specimen. Different experimental conditions were achieved to modify the morphology and some physical/chemical characteristics of the transient ceramic/metal contact at the interface during coating formation. Thus, a surface roughness panel with four different roughness levels was realized. One roughness level was those of the as-rolled substrate that was already smooth ( $R_a = 0.85 \mu\text{m}$ ). Two others were corresponded to grit blasted substrates that were rather rough ( $R_a = 2.50 \mu\text{m}$  and  $R_a = 5.20 \mu\text{m}$ , respectively). The highest roughness level was achieved by adding a Ti sublayer ( $R_a = 7.30 \mu\text{m}$ ) by plasma spraying. In case of the grit-blasted substrate with  $R_a = 2.50 \mu\text{m}$ , various preheating temperatures were accurately controlled and varied at 20, 95, 140, 200, and  $270^\circ\text{C}$  just prior to the first HA spraying pass. A short interval time from preheating step to the spraying of the first pass has been achieved to prevent uncontrolled oxidation of the Ti alloy. According to literature, for Ti-6Al-4V, the native oxide layer is in the order of a few nanometers and reaches 32 nm when preheated at  $250^\circ\text{C}$ .<sup>28,29</sup> Thus, it was assumed that the growth of the native oxide layer was not drastically activated before the formation of the first HA layer by plasma spraying. Further substrate surface modifications were carried out through oxidizing pretreatments in furnace under air at  $500^\circ\text{C}/3 \text{ h}$  or  $700^\circ\text{C}/1 \text{ h}$  that led to blue colored or brown colored substrates, respectively. Plasma spraying of HA-coated specimens was operated with parameters listed in Table I. Plasma parameters were chosen to

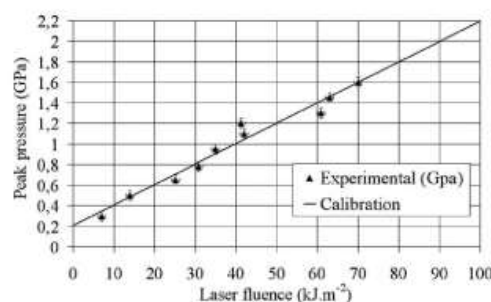
enable high content of crystalline HA coating and significantly different content of other calcium phosphates. In this frame, it was found that the calcium oxide phase was also formed in case of HA#2 parameters. Plasma parameters of the cp-Ti sublayer were selected to carry out a thin and none porous layer.

Surface roughness of grit blasted surface was measured using a 2D profilometer (Hommel tester T500). Further 3D topography was achieved on highly smooth as-rolled and oxidized substrates by Atomic Force Microscopy (Digital Instruments D3100). Resin cold-mounted coatings cross-sections were observed using scanning electron microscopy in the back-scattering mode (JEOL JSM-5600LV). Phase composition was qualitatively determined through X-ray diffraction (XRD) analysis (MPD 1880, Philips).

### Laser Shock Adhesion Test applied to HA coatings

**LASAT facility.** The shockwave was generated by a Nd-YAG laser source (Powerlite 9000, Continuum). The Gaussian laser pulse (532 nm, 7 ns, 1.5 J maximum) was focused on the metallic side of the coated sample with a 2.5-mm spot diameter in water confined regime (see Fig. 1). With this configuration a series of 24 separated shots (3 columns  $\times$  8 lines) could be achieved on each coated specimen. The intrinsic peak pressure and temporal pressure profile of the dynamic loading were experimentally calibrated on laser shocked aluminum thin foils for various laser fluencies. The calibration curve of peak pressures for laser fluencies up to  $100 \text{ kJ m}^{-2}$  (similar to power densities up to  $1.5 \text{ GW cm}^{-2}$ ) is given in Figure 2.

For HA coatings, the debonding criterion is given by a simple visual inspection of the HA coatings after laser shock. If a whitened spot was detected on the ceramic side, it evidenced the interfacial cracking of HA coating from substrate. This criterion was thoroughly checked by a narrow examination of coatings cross-sections taken in laser shocked area below and above the LASAT threshold.<sup>23</sup> In Figure 3, a specimen that had been laser shocked above the debonding threshold straight in this interfacial area is shown. A typical long interfacial crack and humped coatings morphology without modification of the HA coating is clearly exhibited.



**FIGURE 2.** LASAT peak pressures calibration plot.



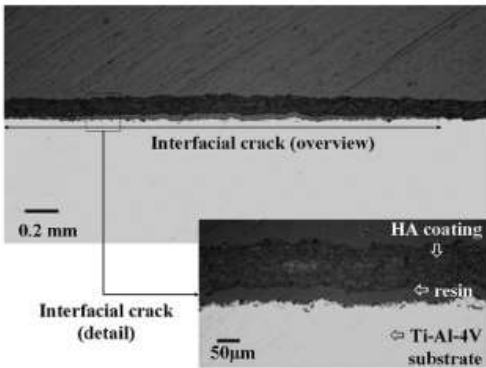


FIGURE 3. OM cross-section micrographs (overview and detail) of a laser shocked interface with HA debonding.

**Stress calculation.** The time-resolved shockwave data simulation and stress calculation were implemented with SHYLAC code, a one-dimensional finite-difference program to apply hydrodynamic and elastic-plastic models in a Lagrangian form.<sup>26,30</sup> Basic equations to be solved were conservation of mass, momentum, and energy with further implementation of Grüneisen equation of state (with Grüneisen parameter independent of pressure), also referring to experimental single-shock Hugoniot data. The Hugoniot curve assumed a linear relation between the shock velocity  $D$  and the point particle velocity  $u$ :  $D = C_0 + S u$  [Eq. (1)]. Considering Von Mises criterion, the stress in materials could be written as:  $\sigma = -P + 2/3 Y_0$  [Eq. (2)], where  $P$  is the hydrostatic pressure and  $Y_0$  the yield strength of the material under shockwave pressure. Thus, from the shock loading input described as a normalized pressure temporal profile (with peak pressure from calibration curve in Fig. 2), transient tensile stress and especially those at the interface could be calculated involving the parameters listed in Table II.<sup>5,31</sup>

**In situ/in vitro LASAT.** *In vitro* tests using simulated body fluid are employed to evaluate the ability of HA coating to induce a “bone-like” apatite layer.<sup>32</sup> Chemical, compositional, and morphological changes undergone by the bioactive ceramic are basically studied by this method. In this work, further mechanical assessment of the interface strength was

TABLE II. Data Used for Stress Calculation (SHYLAC)

Data	Ti-6Al-4V	HA	Water
Density ( $\text{kg m}^{-3}$ ), $\rho_0$	4420	2820 <sup>a</sup>	1000
Sound velocity ( $\text{m s}^{-1}$ ), $C_0$	5200	6790	1650
Grüneisen parameter <sup>b</sup> , $\gamma$	1.1	1.1	0.1
Hugoniot constant <sup>b</sup> , $S$	0.77	0.95	1.92
Young modulus (GPa), $E$	110	30 <sup>c</sup>	—
Poisson ratio, $\nu$	0.33	0.30	—
Yield strength (MPa), $Y_0$	980	50 <sup>c</sup>	—

<sup>a</sup> Assuming a 10% porosity content.

<sup>b</sup> From data base.<sup>31</sup>

<sup>c</sup> From literature data<sup>5</sup>.

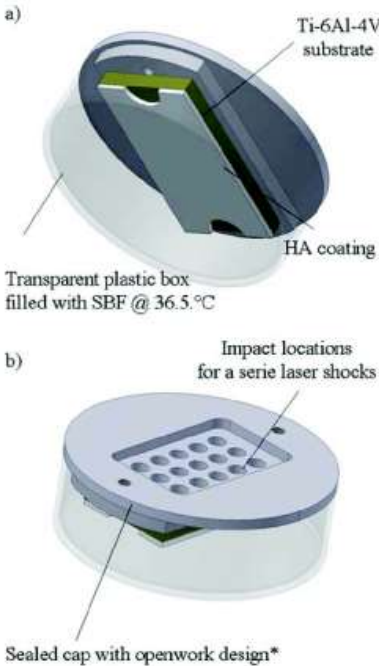


FIGURE 4. Description views of mounting sealed box for *in situ* and *in vitro* LASAT: HA side (a), Metal side (b). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]

developed through LASAT applied to HA coating with *in vitro* conditions. To that end, the adhesion of HA coatings for various soaking periods was measured “*in situ*,” that is without removal of the HA-coated plate from the SBF solution during the laser shock itself and also during the waiting period between two series of measurements. Thus for each plasma spraying condition HA#1 to HA#3 (see Table I), one single plate was selected for the test after 0, 3, 7, and 21 days. To that end, the HA-coated plate was set into a sealed transparent box filled with SBF. The HA material was immersed in SBF into the box whereas the metallic side was visible from the exterior. A rubber sealant was brushed to protect the lateral sides from SBF direct intrusion. An overview of the mounting sealed box that has been designed to carry out the *in situ/in vitro* LASAT is given in Figure 4. For each HA-coated plate, 24 spot zones were available for laser shock to determine each debonding threshold after a corresponding soaking period. Between each LASAT measure that was performed in a few minutes (laser shock and visual inspection of the white zone if debonded), mounting boxes were replaced to a constant temperature of 36.5°C in a dry oven for a maximum duration of 21 days. After completion of the *in situ* test, samples were removed from the solution, dried, and mounted cross-sections were examined by SEM.

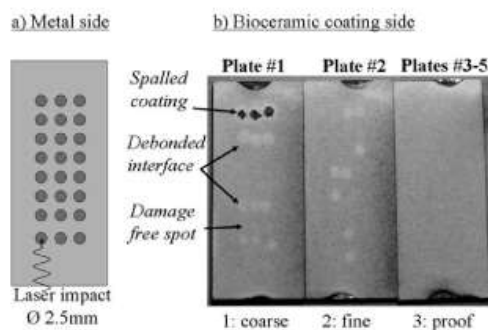


FIGURE 5. Description of the LASAT procedure (a) impacts series; (b) whitened spot discrimination.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Laser Shock Adhesion Test procedure for adhesion control of HA coatings

A step-by-step procedure has been developed involving a series of five coated plates for each spraying condition to be controlled.<sup>19</sup> The step 1 (coarse threshold searching) and step 2 (fine threshold checking) were followed by a proof testing (step 3) of the LASAT threshold, that is, the highest laser fluency determined during preceding steps for which no debonding occurred. The LASAT procedure for adhesion control of HA coatings is illustrated in Figure 5. To proof the threshold with a reliable statistics, three coated plates were checked in step 3. A sound procedure is achieved when no white spot is detected in step 3 (like for the example reported in Fig. 5). Nevertheless, an acceptance limit has been envisaged with a maximum of three white spots by proofed sample.

In case of spraying condition no. 3 (see Table I), two different batches showing a significant difference in interfacial stress level were selected to assess the repeatability of the procedure after two storage periods in an open environment. According to the results shown in Figure 6, it was obvious that the LASAT could be repeated with a high reliability after rather long time. It is important to note that the maximum stress level calculated at the interface was in a range which was significantly higher than levels that were always measured by the pull-out tensile test. Indeed, such high stress levels are induced by a dynamic shockwave but only driven during a few nanoseconds if compared to a nearly static test like is the pull-out test. Nevertheless, it has been stated that the LASAT could be compared with a good agreement to other adhesion tests applied to thermal spray coatings.<sup>22</sup> In such measuring range, a standard error was estimated to be around  $0.7 \text{ kJ m}^{-2}$  (or  $0.01 \text{ GW cm}^{-2}$ ) that corresponded to a  $\pm 15 \text{ MPa}$  deviation on the calculated maximum stress. Moreover, it is recognized that such laser spallation technique leads to an actual basic assessment of the intrinsic interface's tensile stress when applied to thick ceramic coating.<sup>18</sup> Thus, the fast implementation and easiness of the LASAT procedure also resulted in a low discrepancy adhesion test that could be better used in a quality fol-

low-up monitoring if compared to standard tests that necessitate glued assemblies.

Because of the rather low laser fluency that is typically managed to debond one HA coating from a 2.5-mm thick substrate, thicker substrates might be envisaged (in the range of 1-cm thick to be in keeping with hip stem dimension for example). But, according to previous work,<sup>33</sup> longer laser pulse duration (a few tenths of ns) would be needed to overcome the technical limitation due to the stress wave attenuation that will necessary occurred with the current LASAT facility. In addition, two-dimensional shock waves propagation could not be neglected again in case of such configuration. Indeed, the use of a thicker substrate would clearly better simulate the actual spraying conditions and corresponding heat transfers that will probably affect the resulting "true" HA characteristics when a prosthesis component is plasma-sprayed. At this time, it would be preferred to mount a removable 2.5-mm witness substrate onto one hip stem imitation.

### Laser Shock Adhesion Test applied to HA/Ti-6Al-4V interfaces

The LASAT has been applied to different HA/Ti-6Al-4V interfaces involving similar spraying conditions (condition no. 1, see Table I). Different substrates were prepared to vary the morphology (roughness) or the nature (presence of oxides) of the surface. Moreover, a range of various transient impact conditions were operated through the steady control of the initial surface temperature (substrate preheating). The results of the LASAT procedure to determine the adhesion threshold of various designs of interface are summarized in Figure 7(a-d).

The influence of substrate roughness with Ra values ranging from  $0.85$  to  $7.3 \mu\text{m}$  on the adhesive strength of HA coatings is clearly evidenced in Figure 7(a). It is noticeable that the raw smooth substrate disabled any coating formation and led experimentally to a fully bare substrate. Roughened substrates exhibited interface strength as high as the measured arithmetic roughness was increased. Only a rather slight difference was observed between both substrates prepared with a simple grit blasting ( $530$  and  $610 \text{ MPa}$ , respectively) whereas a steep gap was determined for the rougher substrate obtained by a thin and relatively rough Ti

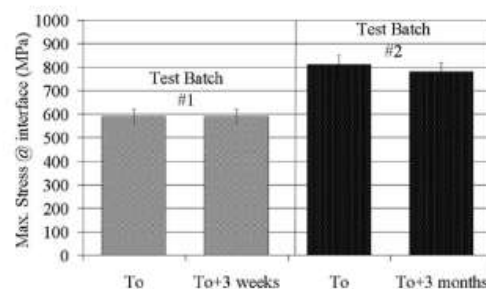
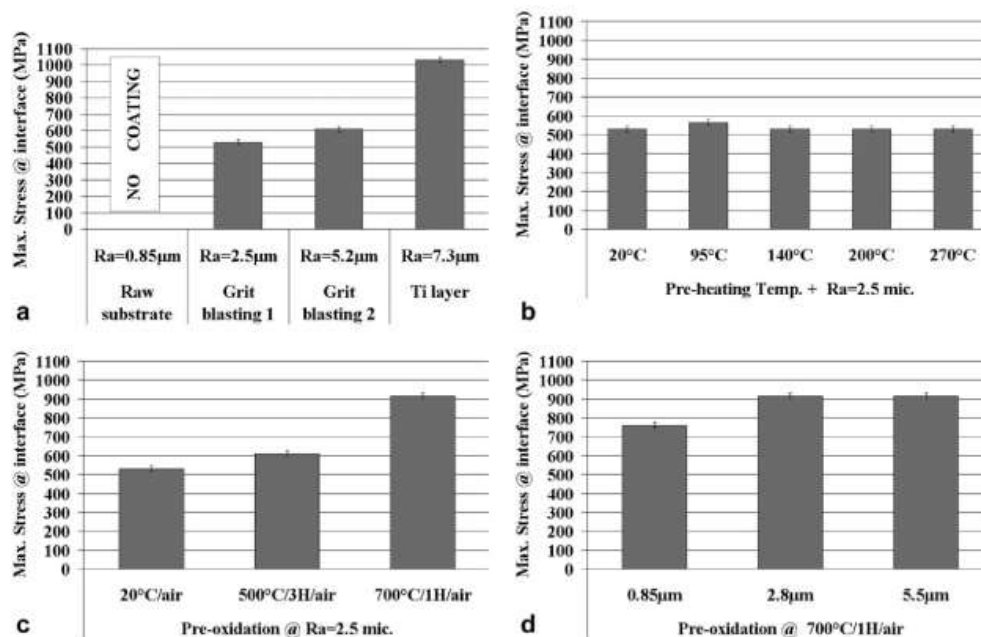


FIGURE 6. Repeatability tests of the LASAT procedure.





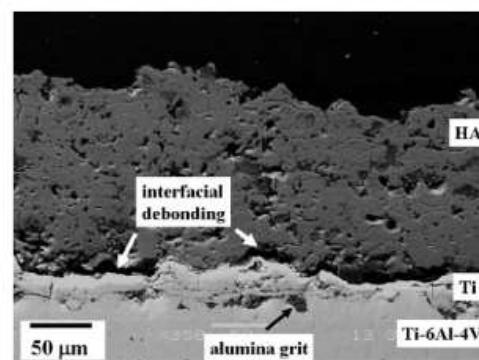
**FIGURE 7.** Bond strength of HA/Ti-6Al-4V coatings by LASAT varying: (a) Substrates roughness; (b) Preheating temperature of rough substrate; (c) Preoxidation treatment of rough substrate, (d) Roughness of preoxidized substrate.

sublayer by plasma spraying (1032 MPa). For this highly adhesive HA coatings, the typical interfacial crack by LASAT that was located straight between Ti sublayer and HA location is shown in Figure 8.

Such results are merely in agreement with the first criterion always managed to improve the adhesion mechanism by mechanical interlocking through the increasing of the Ra parameter,<sup>34</sup> eventually through the use of a rough sublayer. For lower average roughness value ( $Ra < 2.0 \mu\text{m}$  typically), it was noted in literature that surface topography could have a more complex influence on coatings adhesion that make the plasma spraying parameters selection (including powder size) more critical to enable a suitable coating's adhesion.<sup>24,35</sup> For highly smooth substrates, like for the as-rolled ones in this study, the limit of adhesive properties is directly evidenced by the lack of coatings after spraying. In general these results ascertained the capability of the LASAT to discriminate different adhesion levels of the HA/Ti-6Al-4V interface with low discrepancy.

The HA coatings formed with first particles impacts held at different substrate temperatures up to 270°C exhibited a similar adhesion level (~530 MPa) determined by LASAT [Fig. 7(b)]. Hence, it could be stated that temperature-dependent physical aspects that involve the particle-substrate contact do not have any effect on interface strength within the selected range of preheating temperatures. It concerned both the thermal gradient that influences the amorphous HA content at the interface<sup>2</sup> and also the vaporization of

adsorbates/condensates at the preheated surface of the metal that promotes a better contact of the impinging droplet.<sup>29</sup> For the latter, it is known that a certain transition temperature might be reached to form nice disk-shaped splats and therefore larger bonding area with good contact to substrate is achieved. Higher preheating temperature (e.g., up to 400–500°C) might be necessary to activate such temperature-dependent mechanisms that were evidenced for fully melted plasma sprayed alumina or zirconia.<sup>29</sup> However, since plasma parameters for HA are always optimized



**FIGURE 8.** SEM cross-section view of HA/Ti-6Al-4V debonded interface (>1100 MPa).

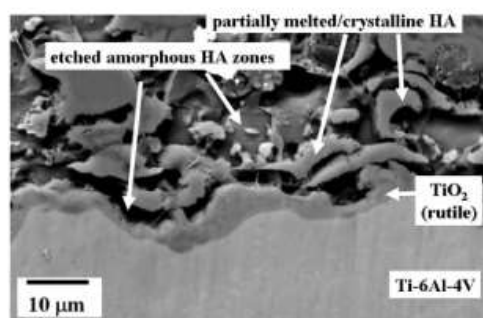


FIGURE 9. SEM cross-section view of HA/TGO/Ti-6Al-4V after chemical etching.

to prevent excessive melting of the powder, it is claimed that a high preheating temperature applied to partially melted HA might have a very limited influence on spreading behavior. This aspect could explain the noninfluence of preheating temperature on adhesion that has been evidenced. In this context, it shall be also considered that high preheating temperature favors simultaneously a thermally-grown oxide layer (TGO) which could then be considered as an actual interlayer even if a nanoscaled thickness is promoted. Therefore, grit blasted substrates with further pre-oxidizing treatment at 500°C/3 h or 700°C/1 h have been sprayed to explore and investigate the intrinsic role of the TGO on the resulting interface strength measured by LASAT. Results are reported in Figure 7(c) with comparison to grit-blasted substrate that has been only exposed to air at ambient temperature during a few hours before spraying. Regarding the LASAT, it was obvious that the pretreatment at 700°C/1 h drastically increased the adhesive properties of the HA coating with a steep evolution up to 915 MPa.

Both TGO at 500 and 700°C were identified as TiO<sub>2</sub> rutile by XRD to be the main phase. Only the highest temperature led to a rather thick (1–3 μm) and homogeneous interlayer as it was evidenced by SEM on a cross-sectioned coating with HA chemical etching to better reveal the oxide interlayer at the interface (Fig. 9).

The beneficial influence of a thin TGO TiO<sub>2</sub> interlayer on the adhesion strength of HA coatings was also ascertained through the spraying of HA on oxidized Ti-6Al-4V substrates with various Ra as summarized in Figure 7(d). An unambiguous proof of the active role of the oxide layer came from the thick HA coating that was formed on oxidized smooth substrate whereas no coating at all was achieved on raw smooth substrate [see Fig. 7(a)]. It was also remarkable that a rather high adhesion level was determined by LASAT on oxidized specimen with initial Ra = 0.85 μm (760 MPa). Such results are in agreement with those obtained on plasma sprayed alumina coating onto oxidized iron based alloy with controlled oxidizing atmosphere for a TGO thickness of about 1–2 μm.<sup>36</sup> The surface morphology of the TGO that was analyzed by AFM is given in Figure 10. An oxide layer with regular and homogeneous nanoscaled distribution of peaks and valleys was achieved. The resulting local sur-

face Ra was measured at 29 nm. From these morphological aspects of adhesion that are connected to mechanical interlocking of impinging droplets, the presence and the nature of an oxide layer might also change the wetting properties and also the diffusion characteristics of the metallurgical system through the influence of such interlayer.<sup>29</sup> Such possible enhancement of HA coating adhesion was also reported in literature devoted to ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> bond coat by plasma spraying with sublayer thickness ranging from 10 to 15 μm.<sup>6</sup>

As further result from oxidized substrates, it was exhibited only a very slight difference if grit-blasted specimens were compared to the smooth one (both were around 915 MPa). Moreover, no significant difference between both Ra at 2.8 or 5.5 μm was highlighted by LASAT. On the reverse, the key role of the TGO as bonding layer with further enhancement if combined to roughening treatment was clearly evidenced [see Fig. 7(a–d)], however, up to a certain limit. In this work, the highest adhesion level was obtained on highly rough substrates with plasma-sprayed Ti sublayer. It is worth noting that a Ti material when plasma sprayed in air is indeed partially oxidized at particle's boundaries. In such case, it was envisaged that a combined effect of roughness and presence of TiO<sub>2</sub> to explain such high adhesion level.

#### *In situ/in vitro* LASAT Shock Adhesion Test applied to HA coatings

Three different HA coatings (see Table I) have been tested *in situ* by LASAT with various immersion periods in SBF without removal of the coating from the liquid medium between each sets of measures. Maximum stress levels were calculated involving water instead of air as external medium (see Table II). The SBF solution filling pores was not implemented in this approach and the growing apatite layer thickness due to dissolution/precipitation process (~10 μm after 21 days) was also neglected. The LASAT threshold detection in SBF was similar to those in air, that is, one white spot was generated for each laser shock fluency level

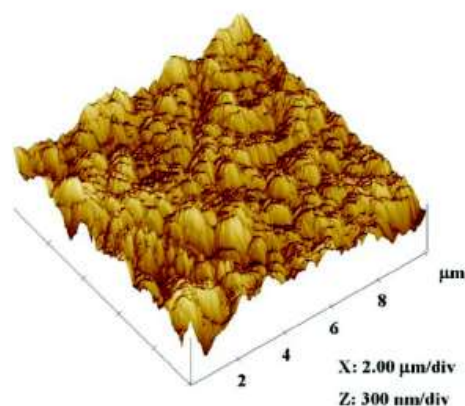


FIGURE 10. AFM surface profile of the TiO<sub>2</sub> TGO on smooth Ti-6Al-4V substrate treated at 700°C/1 h in air. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://www.intelibrary.com).]



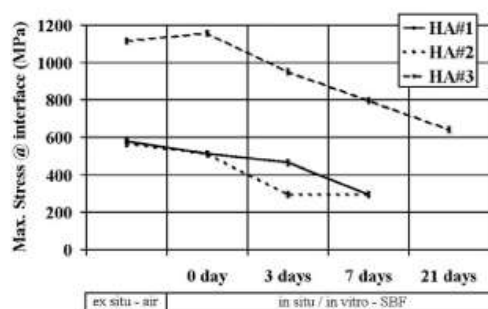


FIGURE 11. Bond strength of various HA/Ti-6Al-4V coatings by *in situ* LASAT in SBF.

above the LASAT threshold. Results are summarized in Figure 11. As preliminary remark from Figure 11, it was found that the calculated interfacial stresses were nearly similar when LASAT was operated *ex situ* (before immersion) or *in situ* (after immersion). This comparison allowed to ascertain the soundness of the *in vitro* LASAT applied to HA coatings into a liquid environment.

For all the HA coatings of this work, the *in situ/in vitro* LASAT method exhibited a rather rapid decrease of adhesion after 3 days of immersion. Studies involving both mechanical assessment and simulating body fluid immersion tests are very rare.<sup>6,37–39</sup> Such bonding strength variation has been previously evidenced involving destructive ASTM C633 pull-out test on 200  $\mu\text{m}$  HA-coated disks by Yang et al.<sup>37,38</sup> In these cited works, samples were removed from SBF, dried, and glued on loading bars after soaking periods ranking up to 4 weeks with 1-week interval between definitive removals of the HA coatings from SBF. The corresponding bonding strength reduction was measured to decrease from around 30–20 MPa (nearly 30% reduction) which was a significant drop according to authors.<sup>37,38</sup> A rather continuous decreasing rate all along the 4-week period was observed with a 1-week first period for which authors considered that the bonding degradation could be ignored according to the tests results. A similar drop but much faster (1 week) was also mentioned in literature in case of a dicalcium silicate intermediate layer between substrate and HA. It was presumed that the bond layer could degrade through one hydrolysis reaction when in contact with SBF.<sup>6</sup> From Figure 11, it could be evaluated that the reduction in bonding strength was up to 45% which is much higher than other studies<sup>6,37,38</sup> but rather in good keeping both with reduction rate and period. Further points with longer soaking periods are missing in this work. It could not be clearly stated if the bonding strength reduction of HA coating will be stopped after a certain time. The application of LASAT to HA in SBF would be a fast and easy-to-use tool to investigate both very early (in hours) and long term period (in months) that are not generally treated in published literature.

In this study, the tested coatings were prepared to enable a distinct crystalline HA content through the selection of appropriate spraying parameters. According to XRD analysis, the crystalline HA content were relatively ranked as follows:

HA#3 > HA#1 > HA#2. Moreover, the presence of the highly soluble CaO phase was detected in HA#2. For this latter, a steep decreasing of bond strength just after 3 days of immersion in SBF was measured whereas HA#1 exhibited same low bond strength but only after 1 week. This result demonstrated the rapid decreasing of bond strength that could occur in SBF after only a few days. For the thicker and much more crystalline (less soluble) HA#3 coating, the decreasing of bond strength was also evidenced. It started in the early period of soaking and was followed by a steady decreasing but the adhesion level was still high even after 3 weeks of immersion. Thus, the influence of dissolution rate of HA phases on bonding strength was clearly ascertained. But, the influence of the thickness, the microstructure (also involving the complex role of pores and lamellar cracks with their own evolution during immersion) and the phase concentration on the mechanical characteristics in SBF shall be further investigated but was not in the scope of this work. Nevertheless, it is known that conventional ASTM C633 pull-out test measure might be altered by the degradation of the interlamellar cohesive strength and also by uncontrolled glue penetration in the SBF-modified microstructure.<sup>37</sup> Therefore, the capability of the LASAT that enables a more intrinsic assessment of the interface strength was demonstrated in SBF. It clearly opened and widened the field of research in mechanics of biomaterials with *in vitro* conditions in a noncontacting manner.

## CONCLUSION

In the present work, the LASAT has been applied to investigate the interfacial bond strength of plasma sprayed HA coatings. A specific procedure for the control of HA coatings has been introduced with significant repeatability and low discrepancy. This procedure has been carried out for different process conditions for the preparation of the HA/Ti interfaces involving different pre-heating and grit blasting conditions and the presence of a plasma-sprayed Ti sublayer or a thin  $\text{TiO}_2$  oxide layer. If a rough surface morphology can improve significantly the coating's bond strength, this work has demonstrated the important role of the oxide interlayer in case of the HA/Ti-6Al-4V system, even on a smooth substrate. On the reverse, preheating up to 270°C had no effect on the interface strength. These results opened new scopes for research and engineering works to develop advanced designs of interfaces involving a more reliable control of future HA/Ti systems. For example, LASAT procedure has been tested successfully on HA/PEEK system for which ASTM C633 with curing treatment of the glue could not be achieved safely without damage to the heat-sensitive polymeric substrate. Moreover, the LASAT procedure was also tested and proofed with *in vitro* conditions. These successful and pioneering experiments allowed assessing the bioactive response of the coating by a steady monitoring of the evolution of the *in situ* mechanical behavior. LASAT is undoubtedly a cogent technique to bring about new knowledge on biomaterials' properties that result in enhancement of the design of interfaces involving an interlayer such as  $\text{TiO}_2$ .

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Mrs. De Dave-Fabregue and Mr. Borit from MINES ParisTech for their help with the AFM and for carrying out the plasma spraying experiments. S. Beauvais from Terolab SAS France is also acknowledged for his technical support.

## REFERENCES

- Porter AE, Taak P, Hobbs LW, Coathup MJ, Blunn GW, Spector M. Bone bonding to hydroxyapatite and titanium surfaces on femoral stems retrieved from human subjects at autopsy. *Biomaterials* 2004;25:5199-5208.
- Heimann RB. Thermal spraying of biomaterials. *Surf Coat Technol* 2006;201:2012-2019.
- Lin CK, Berndt CC. Measurement and analysis of adhesion strength for thermally sprayed coatings. *J Therm Spray Technol* 1994;3:75-104.
- Filiaggi MJ, Coombs NA, Pilliar RM. Characterization of the interface in the plasma-sprayed HA coating/Ti-6Al-4V implant system. *J Biomed Mater Res* 1991;25:1211-1229.
- Tsui YC, Doyle C, Clyne TW. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates. I. Mechanical properties and residual stress levels. *Biomaterials* 1998;19:2015-2029.
- Kurzweg H, Heimann RB, Troczynski T. Adhesion of thermally sprayed hydroxyapatite-bond-coat systems measured by a novel peel test. *J Mater Sci Mater Med* 1998;9:9-16.
- Yang YC, Chang E. The bonding of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings to titanium: Effect of processing, porosity and residual stress. *Thin Solid Films* 2003;444:260-275.
- Klein CPAT, Wolke JGC, De Groot K. Stability of calcium phosphate ceramics and plasma-sprayed coating. In: Hench LL, Wilson J, editors. *An Introduction to Bioceramics*. Adv Ser Ceram 1993;1:199-222.
- Vossen JL. Measurements of film/substrate bond strength by laser spallation. In: Mittal KL, editor. *Adhesion Measurement of Thin Films, and Bulk Coatings*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials; 1978. p 122-133 (STP640).
- Gupta V, Argon AS, Cornie JA, Parks DM. Measurement of interface strength by laser-pulse-induced spallation. *Mat Sci Eng A Struct* 1990;126:105-117.
- Gupta V, Jun Y, Pronin A. Recent developments in the laser spallation technique to measure the interface strength and its relationship to interface toughness with applications to metal/ceramic, ceramic/ceramic and ceramic/polymer interfaces. *J Adhes Sci Technol* 1994;8:713-747.
- Wang J, Weaver RL, Sottos NR. A parametric study of laser induced thin film spallation. *Exp Mech* 2002;42:74-83.
- Van Dijk K, Gupta V, Yu AK, Jansen JA. Measurement and control of interface strength of RF magnetron-sputtered Ca-PO coatings on Ti-6Al-4V substrates using a laser spallation technique. *J Biomed Mater Res* 1998;41:624-632.
- Boustie M, Auroux E, Romain JP, Bertoli A, Manesse D. Determination of the bond strength of some microns coatings using the laser shock technique. *EPJ Appl Phys* 1999;5:149-153.
- Boustie M, Auroux E, Romain JP. Application of the laser spallation technique to the measurement of the adhesion strength of tungsten carbide coatings on superalloy substrates. *EPJ Appl Phys* 2000;12:47-53.
- Ikeda R, Cho H, Sawabe A, Takemoto M. Laser spallation method to measure strength against Mode-I decohesion of CVD diamond films. *Diamond Relat Mater* 2005;14:631-636.
- Barradas S, Jeandin M, Bolis C, Berthe L, Arrigoni M, Boustie M, Barbezat G. Study of adhesion of PROTAL copper coating of Al 2017 using the laser shock adhesion test (LASAT). *J Mater Sci* 2004;39:2707-2716.
- Kobayashi A, Jain A, Gupta V, Kireev V. Study on the interface strength of zirconia coatings by a laser spallation technique. *Vacuum* 2004;73:533-539.
- Boileau S, Guipont V, Jeandin M, Nivard M, Berthe L, Jerome J, Boustie M, Li H, Khor KA. The laser shock adhesion (LASAT) for production control of thermally-sprayed ceramic coatings. In: *Thermal Spray Connects: Explore its Surfacing Potential*. Proceedings, International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC 2005), Basel, Switzerland; 2-4 May 2005. p 7.
- Hyoungil K, El-Awady J, Quan J, Sharafat S, Gupta V, Ghoniem N. Failure strength measurements of VPS tungsten coatings for HAPL first wall armor. *Fusion Sci Technol* 2007;52:875-879.
- Barradas S, Molins R, Jeandin M, Arrigoni M, Boustie M, Bolis C, Berthe L, Ducos M. Application of laser shock adhesion testing to the study of the interlamellar strength and coating-substrate adhesion in cold-sprayed copper coating of aluminum. *Surf Coat Technol* 2005;197:18-27.
- Arrigoni M, Barradas S, Braccini M, Dupeux M, Jeandin M, Boustie M, Bolis C, Berthe L. A comparative study of three adhesion tests [EN 582 similar to ASTM C633, LASAT (LASer Adhesion Test), and bulge and blister test] performed on plasma sprayed copper deposited on aluminium 2017 substrates. *J Adhes Sci Technol* 2006;20:471-487.
- Bansard S, Khor KA, Borit F, Guipont V, Jeandin M, Nivard M, Berthe L. Investigation of the interface strength of hydroxyapatite coating by the LASAT (LASer Shock Adhesion Test) method. In: *Thermal Spray 2006: Building on 100 Years of Success 2006*. Proceedings, 2006 International Thermal Spray Conference, Seattle, WA, USA, 15-18 May 2006. Germany: DVS-Verlag; 2006. p 6.
- Ichikawa Y, Barradas S, Borit F, Guipont V, Jeandin M, Nivard M, Berthe L, Ogawa K, Shoji T. Evaluation of adhesive strength of thermal-sprayed hydroxyapatite coatings using the LASer Shock Adhesion Test (LASAT). *Mat Trans* 2007;48:793-798.
- Liang Y, Bi X, Wang J. Numerical simulation of laser-induced thin film delamination. *Thin Solid Films* 2008;516:971-981.
- Bolis C, Berthe L, Boustie M, Arrigoni M, Barradas S, Jeandin M. Physical approach to adhesion testing using laser-driven shock waves. *J Phys D Appl Phys* 2007;40:3155-3163.
- Berthe L, Fabbro R, Peyre P, Bartnicki E. Wavelength dependent of laser shock-wave generation in the water-confinement regime. *J Appl Phys* 1999;85:7752-7755.
- Sittig C, Textor M, Spencer ND, Wieland M, Vallotton PH. Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V with different pretreatments. *J Mater Sci Mater Med* 1999;10:35-46.
- Chandra S, Fauchais P. Formation of solid splats during thermal spray deposition. *J Therm Spray Technol* 2009;18:148-180.
- Cottet F, Boustie M. Spallation studies in aluminum targets using shock-waves induced by laser irradiation at various pulse durations. *J Appl Phys* 1989;66:4067-4073.
- Marsh SP, editor. *LASL Hugoniot Data*. Berkeley: University of California Press; 1980.
- Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, Kitsugi T, Yamamuro T. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. *J Biomed Mater Res* 1990;24:721-734.
- Boustie M, Arrigoni M, Jerome J. The flier laser shock adhesion test as an extension of the lasat test for thick coating/strate systems. In: *Proceedings, 18th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT XVIII)*; Dijon; France; 15-17 Nov. 2004. Pub. ASM International; 2006. p 271-275.
- Mellali M, Fauchais P, Grimaud A. Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings. *Surf Coat Technol* 1996;81:275-286.
- Bahbou F, Nylon P. Relationship between surface topography parameters and adhesion strength for plasma spraying. In: *Thermal spray connects: Explore its surfacing potential*. Proceedings, International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC 2005), Basel, Switzerland, 2-4 May 2005. Publ: DVS-Verlag; 2005. p 5.
- Valette S, Denoirjean A, Lefort P. Plasma sprayed steel: Adhesion of an alumina film via a wüstite interlayer. *Surf Coat Technol* 2008;202:2603-2611.
- Yang CY, Wang BC, Chang E, Whu BC. Bone degradation at the plasma-sprayed HA coating/Ti-6Al-4V alloy interface: An in vitro study. *J Mater Sci Mater Med* 1995;6:258-265.
- Yang YC, Chang E, Lee SY. Mechanical properties and Young's modulus of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on Ti substrate in simulated body fluid. *J Biomed Mater Res A* 2003;67:886-899.
- Reis RL, Monteiro FJ, Hastings GW. Stability of hydroxyapatite plasma-sprayed coated Ti-6Al-4V under cyclic bending in simulated physiological solutions. *J Mater Sci Mater Med* 1994;5:457-462.

---

4.4. S.Beuvais et al. ,: Study of the porosity in plasma-sprayed alumina through an innovative three-dimensional simulation of the coating buildup, Metallurgical and Materials Transactions A, 2008

---



# Study of the Porosity in Plasma-Sprayed Alumina through an Innovative Three-Dimensional Simulation of the Coating Buildup

S. BEAUVAIS, V. GUIPONT, M. JEANDIN, D. JEULIN, A. ROBISSON,  
and R. SAENGER

Porosity is a key feature of a thermally sprayed coating microstructure. Within ceramic coatings, porosity is made of pores and cracks of various shapes, dimensions, and orientations. Cracks can be intralamellar or interlamellar due to the buildup of the coating, which leads to piled-up lamellae from impinging and the additional rapid solidification of liquid droplets. Pores are interconnected with cracks, which results in a three-dimensional (3-D) porosity network. Direct observation of this network is an intricate task and current attempts remain somewhat limited. A 3-D simulation of this network was, therefore, developed in this work, based on a stochastic approach to the building up of simulated lamellae in the sprayed microstructure. A library of mathematical objects was achieved from morphological measurements, using confocal microscopy of actual isolated flattened lamellae, *i.e.*, "splats" and scanning electron microscopy (SEM). This stochastic approach to the simulation of hundreds of lamellae also involves the random distribution of cracks and pores. Simulation fit parameters were selected according to the overall characteristics of porosity (*i.e.*, content, orientation, size, *etc.*) that were determined from the thorough quantitative image analysis (QIA) of cross-sectioned plasma-sprayed alumina coatings. Two plasma modes that varied the atmosphere in a controlled-atmosphere plasma spraying (CAPS) chamber were applied, to produce the microstructures of two different alumina coatings. The 3-D random modeling tool allowed the processing of a volume of digital material through a 3-D simulated binary image of a two-phased composite material. Using one 3-D image result of the simulation, finite element (FE) calculations were performed, in order to study the overall dielectric properties of a plasma-sprayed alumina as a function of porosity. The influence of anisotropy is discussed, in particular, and both analytical and numerical predicted values were compared to experimental ones. The presence of the defects related to both digital coatings is also discussed.

DOI: 10.1007/s11661-008-9612-4

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2008

## I. INTRODUCTION

THERMAL spraying is a coating technology through which melted droplets that impact, flatten, and solidify onto a substrate are piled up through a cumulative process. Thus, a layered, thick deposit is formed, with thicknesses ranging from approximately 50 micrometers to several millimeters. A lamellar structure that exhibits a distribution of voids is, therefore, achieved (Figure 1). These voids are largely interconnected and result in a porosity network that enables paths through the coating to the substrate, for a liquid or gaseous media. Porosity is a paramount characteristic

of a thermally sprayed coating, the study of which has generated dozens of publications. It has been shown that many properties of a sprayed material are drastically affected, when compared to the bulk one. This is particularly valid for ceramic coatings. A well-known example is the  $ZrO_2$ -based ceramic layer of a thermal barrier coating, for which porosity is a key issue, because it does influence the mechanical, thermal shock, thermal insulating, and corrosion properties of the coating system.<sup>[1-5]</sup>

Porosity is intrinsic to thermally sprayed ceramic coatings and can be described as a distribution of two different kinds of voids, namely, globular pores and microcracks. Furthermore, microcracks can be classified as either intralamellar or interlamellar cracks. Pores are volume defects that result from any discontinuous contact (incomplete filling) between flattened droplets (named "splats"). Interlamellar cracks are planar contact defects that can occur at the interface between two splats. Additional planar microcracks are also generated throughout the splat thickness, due to the craze cracking of the brittle material. They correspond to the class of intralamellar cracks that is a typical feature of thermally

S. BEAUVAIS, Product R&D Manager, Mines ParisTech, is Head Engineer, TeroLab Surface Medical Company, F-94290 Villeneuve-le-Roi, France. V. GUIPONT and M. JEANDIN, Senior Scientists, are with Mines ParisTech, Centre des Matériaux/UMR CNRS 7633, Competence Center for Spray Processing-C2P, F-91003 Evry Cedex, France. Contact e-mail: vincent.guipont@enscm.fr D. JEULIN, Professor, is with Mines ParisTech, Centre de Morphologie Mathématique, F-77300 Fontainebleau, France. A. ROBISSON and R. SAENGER, Head Engineers, are with the Schlumberger Riboud Product Center, F-92140 Clamart, France.

Manuscript submitted September 8, 2004.

Article published online July 18, 2008

METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A

VOLUME 39A, NOVEMBER 2008—2711



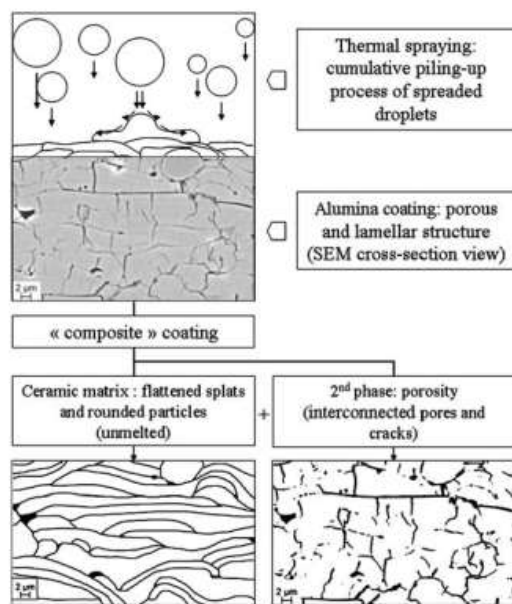


Fig. 1—Schematic view of buildup and composite structure of a porous thermally sprayed ceramic coating.

sprayed ceramic coatings. Apart from these two classes of defects for ceramic coatings, very fine spherical pores ( $< 1$  to  $2 \mu\text{m}$ ) are also created. These are due to the small gas pockets that are trapped during the melting and solidifying processes. Many of these pores are closed within the core of the splats, but some may be in contact with intralamellar and interlamellar cracks and, therefore, participate according to their roles. This demonstrates that the measuring and the observation of the size and shape distribution<sup>[1,6-11]</sup> and connectivity<sup>[12]</sup> of the pores are rather critical to an investigation of the influences of porosity on the properties of ceramic coatings.

In this context, modeling has a primary role to play in the study of porosity-dependent properties with the ultimate goal aim of assisting in the tailoring of engineered microstructures. Analytical calculations or numerical simulations involving finite-element modeling (FEM) have been developed mainly for studies of the mechanical and thermal behaviors of ceramic coating. In the literature, the simulation tools are all implemented with a two-dimensional (2-D) coating model that represents the cross section of a material with porosity. The complex geometry of void defects combined with their stochastic distribution can be simplified analytically with spherical, or disk-shaped, geometries, for pores in a continuous domain,<sup>[8,13]</sup> or numerically, in a meshed grid, in the case of FEM.<sup>[4,15]</sup> For the latter simulation tool, pores can be simulated with hexagons (flat for crack or rounded for pore) and randomly distributed, sized, and oriented in keeping with the overall experimental porosity analysis.<sup>[4,9,14,15]</sup> Image-based modeling is another 2-D approach to the numerical simulation of the heterogeneous structure of a

porous coating. In this case, the grid domains of a multiphase material can be defined from digitized and thresholded cross-sectional images obtained by scanning electron or optical microscopes. Each pixel can be used as a meshed element,<sup>[16]</sup> or the details of the image can be meshed by applying the object-oriented finite (OOF) elements simulation program, to generate a 2-D grid adapted to the microstructure boundaries.<sup>[15,17-20]</sup> The FEM calculation is also of great interest, for predicting the structural properties of a ceramic-coated part involving the intrinsic properties of this type of heterogeneous microstructure. Ghafouri-Azar *et al.* implemented an FEM calculation with the OOF method, to compute a 2-D microstructure image that was previously simulated by modeling the coating buildup.<sup>[21]</sup> Lugscheider *et al.* presented numerical codes linked together, to implement the overall simulation of the coating formation (*i.e.*, from the droplet to the coated shape component). In this case, it was claimed that materials properties used as input data in the final simulation could be calculated through microstructure features that could be obtained either from actual 2-D images or from simulated 2-D microstructures.<sup>[22]</sup> In this type of 2-D approach to the calculation of coatings characteristics, the volumetric distribution and connectivity of the porosity are not considered. This is probably due to some limitation of the characterization methods used in the three-dimensional (3-D) imaging of ceramic coating.

The digital reconstruction of 3-D images has been achieved from a series of scanning electron microscopy (SEM) images obtained through the incremental polishing of cross sections.<sup>[11,23]</sup> Highly penetrating beam methods have been applied, either to achieve the analysis of the volumes of the coatings or to carry out the direct 3-D imaging of these coatings through synchrotron radiation with X-ray scattering, small-angle neutron scattering, or X-ray microtomography (XMT).<sup>[24-28]</sup> However, even though recent improvements of data acquisition, visualization, and storage exist, such experimental techniques are still based on intricate studies. Moreover, recent work done at the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France) by the authors have shown that the XMT raw images are not produced with a contrast as apt to reveal small-size microcracks with same high resolution as SEM.<sup>[28]</sup> Therefore, the development of a computed microstructure 3-D image with a volumetric distribution of porosity is of great interest in implementing additional 3-D FEM calculation. The primary aim is to describe and better understand the influence of pores on the coating properties. This is the main purpose of this work; to this end, a fairly original random process was developed to achieve the 3-D modeling of a ceramic coating buildup, to simulate a 3-D image of a porous lamellar microstructure.

Current build-up models can be divided into two classes. The first class consists of models that are capable of a 3-D simulation but that involve no more than a limited number of sprayed particles (fewer than 10, generally). These models are derived from Madejski's analytical work<sup>[29]</sup> and aim at calculating a splat profile primarily through the diameter and thickness of a regular flat disk in the simpler case study. Until recent



years, 3-D numerical calculations (mainly implementing the volume-of-fluid method) were applied, to predict specific cases for splats that could occur during droplet flattening such as overlapping, peripheral breaking up, or the flattening of a single splat or several splats on a rough surface.<sup>[30–34]</sup> The second class is more recent and results in less conventional simulations that can involve the flattening of many particles (*i.e.*, up to a few hundred), to simulate the complete coating buildup through an iterative computing route<sup>[35–38]</sup> not necessary on a physical basis.<sup>[39]</sup> Compared to the first class of models, additional rules, such as, for example, the curling up of splats, the incomplete filling of material, and the influence of roughness, are modeled, in order to create pores within the coating. Most of these coating build-up models involve 2-D assumptions. Some are 3-D models that take a stochastic approach when the spatial distribution of a particle trajectory is simulated and that also involve a distribution of physical properties (velocity, temperature, and diameter) for flying particles, to determine the degree of their individual flattening in the sequencing coating build-up process. Such 3-D models were developed to provide a macroscopic volumetric estimation of the profile, roughness, and overall porosity of the coating. In these 3-D case studies, the microstructure-dependent coating properties were also investigated by FEM, but only with 2-D calculations on a sliced computed microstructure.<sup>[21,22,40–43]</sup>

A “composite” approach allows a ceramic obtained by thermal spraying to be defined as an actual composite material made of a ceramic matrix (involving a lamellar structure), in which porosity is added like a second phase, as is plainly stated in Figure 1. In this work, using this discriminating approach, a numerical modeling of porosity through a 3-D random process of a composite coating buildup in thermal spray is described and applied in the case of two different alumina coatings. This stochastic modeling significantly differs from conventional efforts in the field, because a 3-D porosity random image is determined through the 2-D analysis of pores distribution and through the orientation of the selected coatings. Moreover, this work addresses the issue of intralamellar cracks, which has never been considered in the existing models of coating buildup. The simulation combines the advantages of a fast 3-D operation involving a large number (a few hundred, typically) of sprayed particles, and is appropriately used for the evaluation of properties. In addition to the 3-D assessment of the porosity, this simulation was developed for application in the study of the dielectric properties of plasma-sprayed alumina coatings used as insulating gap layers in oil drilling assemblies. The basis for the simulation rested on the actual features of coatings applied through air plasma spraying (APS) and high-pressure plasma spraying (HPPS), specifically, their cross sections and isolated flattened particles, *i.e.*, pores, interlamellar cracks, intralamellar crack and splat morphology. The 3-D images are used to create a 3-D mesh for additional finite element (FE) analysis of the dielectric properties of the HPPS alumina. The general trends for the role of porosity in dielectric properties were available from only

a few studies.<sup>[44–46]</sup> However, the accurate influence of every type of porosity defect could not be easily discriminated on an experimental basis.<sup>[47]</sup> The developed simulation resulted in a first step in this discriminating task. The results of the dielectric property (permittivity) calculations were discussed in light of the experimental measurements.

## II. MATERIALS AND PROCESSES

### A. Powder and Substrates

The substrate samples for the ceramic coatings were AISI 316 stainless steel platelets,  $25 \times 30 \times 2 \text{ mm}^3$  in size, that were grit blasted conventionally ( $R_a = 4.0 \text{ }\mu\text{m}$ ) prior to spraying. Platelets made of commercial pure sintered ( $>99.8 \text{ pct}$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supplied by FRIALIT-DEGUSSIT (Mannheim, Germany) were polished ( $R_a = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$ ) and were also used as substrate samples ( $50 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ ), in order to collect isolated sprayed particles for splats experiments. A commercial powder (Metco 105SFP, Sulzer Metco, Wohlen, Switzerland) with a fine-particle-sized distribution ( $-25 + 10 \text{ }\mu\text{m}$ ) of pure alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) was sprayed for both the coatings and the splats experiments.

### B. Spraying of Alumina Coatings and Isolated Single Particles

The spraying conditions already studied provided a panel of the various microstructures achieved by using two different plasma spraying processes (APS and HPPS) carried out with the multimodal controlled-atmosphere plasma spraying (CAPS) chamber (Sulzer-Metco, Wohlen, Switzerland).<sup>[48]</sup> The plasma parameters of both the APS and HPPS modes are listed in Table I. The temperature was monitored during the process through a K-type thermocouple welded to the rear side of the sample, for the APS process, and by a two-wavelengths pyrometer directed toward the front side of the coating, for the HPPS process.

Table I. CAPS Conditions

CAPS Mode	APS	HPPS
Pressure (kPa)	100	250
Atmosphere	air	argon
Plasma parameter: net power (kW)	14.5	19.0
Plasma parameter: plasma gas ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Ar: 41.0 H <sub>2</sub> : 14.0	Ar: 63.5 H <sub>2</sub> : 1.5 He: 35.0
Carrier gas ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	3.4	8.0
Stand-off distance (mm)	130	100
Powder feed rate ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ )		
for splats	1	1
for coating	20	20
Torch speed ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	200	200
Substrate preheating ( $^{\circ}\text{C}$ )		
for splats	300	300
for coating	250	250

The splats spraying experiment was carried out with a special setup that was designed to collect isolated splats onto alumina platelets that had been heated prior to spraying by an electrically heated copper plate (Figure 2). It was, therefore, possible to simulate experimentally the stabilized temperature of 300 °C relevant to a thick alumina coating during its formation, with the aim of reproducing those conditions in isolated splats. To that end, the temperature of the alumina substrate was monitored and regulated through a thermocouple inserted into a machined hole inside the platelet, up to 0.5 mm below the surface. More generally, the setup was a simplified version of the so-called “line-scan test” apparatus formerly developed by Roberts *et al.*,<sup>[49]</sup> with an additional heating sample holder used to control the substrate temperature.

### C. Microstructure Investigation Techniques

In addition to optical microscopy (Axiovert 450m by Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Göttingen, Germany) coatings and splats were observed by SEM, using Gemini DSM 982 (Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Göttingen, Germany) and LEO 450VP microscopes (Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Göttingen, Germany). The former was employed for high-resolution imaging (including at low-tension conditions, to avoid the effects of charges on the insulating ceramic layer); the latter was used for acquiring backscattered images, to achieve an enhanced contrast prior to quantitative image analysis (QIA). The QIA and simulation were performed on a personal computer (PC) or on a station, depending on the software that was used, *i.e.*, MATLAB,\* NIH/SCION

\*MATLAB is a trademark of The Mathworks, Natick, MA.

(Scion, Inc., Frederick, MD), PHOTOSHOP,\*\*

\*\*PHOTOSHOP is a trademark of Adobe Systems Incorporated, San Jose, CA.

AMIRA,<sup>†</sup> and ZEBULON,<sup>‡</sup> for the FEM calculations

<sup>†</sup>AMIRA is a trademark of Visage Imaging, Inc., Carlsbad, CA.

<sup>‡</sup>ZEBULON is a registered trademark of Transvalor, Paris, France.

of permittivity.

Confocal microscopy was operated with a tandem scanning confocal microscope, coupled with a TN 8502 analyzer (both from Tracor Northern Inc., Middleton, WI). The open and closed porosity of coatings was also measured by the immersion method, using a Mettler AT250 balance (Mettler Toledo AG, Greifensee,

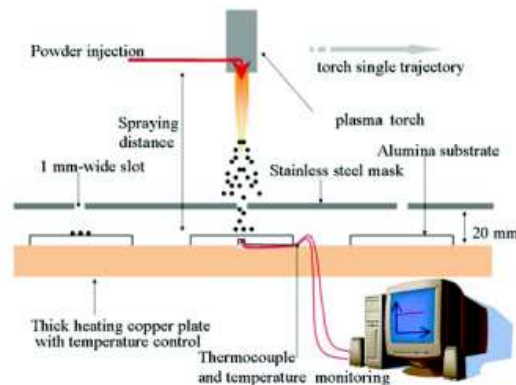


Fig. 2—Experimental setup for the collecting of alumina splats onto alumina substrate at 300 °C.

Switzerland) in a protecting hood, with a highly wetting organic medium used as the immersion medium.

### D. Measurement of Dielectric Properties

The dielectric permittivity of alumina coatings has been measured on a freestanding deposit after the removal of the material substrate, with the subsequent polishing of both sides ( $R_a = 0.1 \mu\text{m}$ ). Coatings were cleaned in alcohol; an additional drying treatment in an oven at 100 °C was applied just prior to the analysis. An impedance analyzer (HP 4219) with an  $\epsilon$ -type sensor head (HP 16453) (both are models of HP Labs, Hewlett Packard Japan, Kobe, Japan) has been operated with an alternating current set for a voltage regulated at 500 mV, with a frequency modulation ranging from 1 MHz to 1.8 GHz. Thus, the complex dielectric relative permittivity ( $\hat{\epsilon}_r$ ) can be written with its real and imaginary parts:

$$\hat{\epsilon}_r = \epsilon'_r + j\epsilon''_r \quad [1]$$

A corresponding mean permittivity ( $|\epsilon_r|$ ) and the dielectric losses factor ( $\tan \delta$ ) can then be defined according to these equations:

$$|\epsilon_r| = (\epsilon'^2_r + \epsilon''^2_r)^{1/2} \quad [2]$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} \quad [3]$$

Experimentally, the real and imaginary parts were recorded; both mean arithmetic values over the whole frequency range have been used to determine the mean permittivity and dielectric losses of the alumina coating.

## III. RESULTS

### A. Porous Alumina Microstructures

The selected APS and HPPS alumina coatings exhibited two different microstructures, both typical of



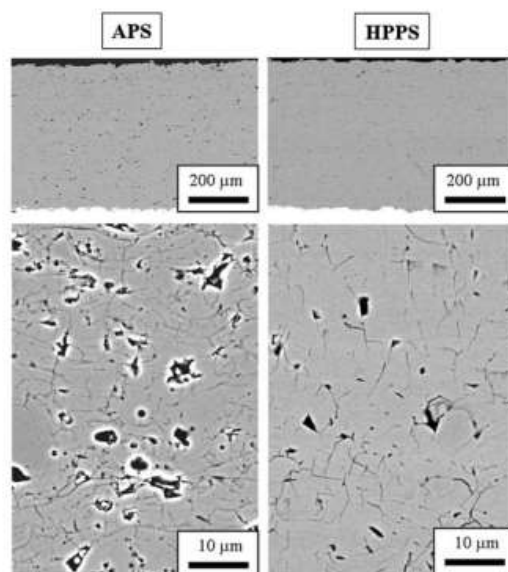


Fig. 3—Cross-sectional SEM backscattered images of APS (left) and HPPS (right) coatings (upper pictures/low magnification, lower pictures/high magnification).

plasma-sprayed coatings, *i.e.*, comprised of alumina lamellae, pores, interlamellar cracks, and intralamellar cracks (Figure 3). These four identifying features were those involved in the developed simulation, which, therefore, needed to be quantified with accuracy. In this regard, QIA was applied to SEM backscattered images of APS and HPPS microstructures  $512 \times 512$  pixel<sup>2</sup> in size. In this work, in the preparation of cross-sectioned samples, precautions were taken (resin impregnation and smooth polishing) against the pullout of material. Therefore, it was assumed that the presence of artificial pores and enlarged microcracks was lessened. To meet the criteria for statistics, 25 images at a magnification of 800 times (corresponding to area  $0.13 \text{ mm}^2$  in size) were processed for each type of microstructure. The QIA consisted of multistage processing using MATLAB software.

For pores, the QIA processing resulted in the intersection of two binary images. The first, the “whole porosity” image, resulted from the starting image directly (by threshold plus background noise filter); the second resulted from the fuzzy image obtained by a Gaussian filter that deleted small-sized objects, such as cracks, from the starting image, and kept large-sized objects, thereby creating the “pore” image. For cracks, the QIA processing resulted in subtracting the binary pore image from the binary whole porosity image, followed by skeletizing and deleting triple points to achieve a 1-pixel-thick single microcrack. From the “crack” image generated in this manner, interlamellar cracks (the main orientation of which was below 45 deg in respect to the horizontal line) and intralamellar cracks (above 45 deg) could be discriminated easily, using an automatic orientation criterion. The crack density could

Table II. Microstructure Characteristics for APS and HPPS Coatings from QIA (Immersion Method in [1])

CAPS Mode	APS	HPPS
Overall porosity (pct)	15.4 [17.5]	9.0 [10.6]
Open porosity (pct)	[8.5]	[4.7]
Globular pores (pct)	3.7	1.9
Globular pores (pct)	3.7	1.9
Mean diameter ( $\mu\text{m}$ )	$3.0 \pm 0.5$	$4.0 \pm 1.0$
Unmelted particles (pct)	3.9	4.3
Mean diameter ( $\mu\text{m}$ )	$7 \pm 2$	$10 \pm 3$
Interlamellar crack density ( $100 \mu\text{m}^{-1}$ )	11.5	7.2
Intralamellar crack density ( $100 \mu\text{m}^{-1}$ )	8.0	8.6

be then measured for both types of cracks, through the counting of the number of cracks that were intersected by  $100\text{-}\mu\text{m}$ -long segments (equal to 200 pixels). This resulted in average values expressed as numbers of cracks per length unit. For unmelted particles, the QIA processing consisted of a manual extraction from the starting SEM image using Photoshop software. Details of the QIA processing for various alumina microstructures were given elsewhere.<sup>[47]</sup>

From the two sets of processed binary images, the 2-D microstructure characteristics (*i.e.*, measuring percent area) that are relevant to the 3-D simulation were quantified and are listed in Table II. Moreover, the QIA results for porosity were in good agreement with the volumetric assessment obtained by the immersion method, also given in Table II. It also permitted quantification of the significant microstructural difference between the alumina coatings, which could be visually assessed on cross-sectional images (Figure 3) or on top-surface views (Figure 4(a)). It showed that the HPPS coating was denser, with fewer globular pores and with interlamellar cracks of a lower density. On the other hand, the density of the intralamellar cracks and the content of the unmelted particles were slightly lower, in favor of the APS coating. Further, QIA aimed at determining the size distribution for globular pores and unmelted particles was also carried out and is summarized in Table II. These QIA results were used as fit parameters for implementing the 3-D random simulation of the different microstructures.

#### B. Splat Morphologies

The top view of the as-sprayed coating surfaces were so intricately detailed that sound morphological features could not easily be given (Figure 4(a)); more information was obtained through the observation and analysis of the isolated splats sprayed on alumina platelets (Figure 4(b)). This observation and analysis involved the intralamellar cracks observed by SEM and the splat profiles measured by confocal microscopy. As expected for a brittle ceramic that underwent rapid cooling, the cracks within the lamellae were found to lead to a craze-cracking network. It was also observed that almost all the isolated splats exhibited a regular disk-shaped lamellae (Figure 4(b)). The HPPS coating was slightly more cracked and showed larger splats, which showed the influence of a surrounding high pressure, at 250 kPa, for a better heat transfer from



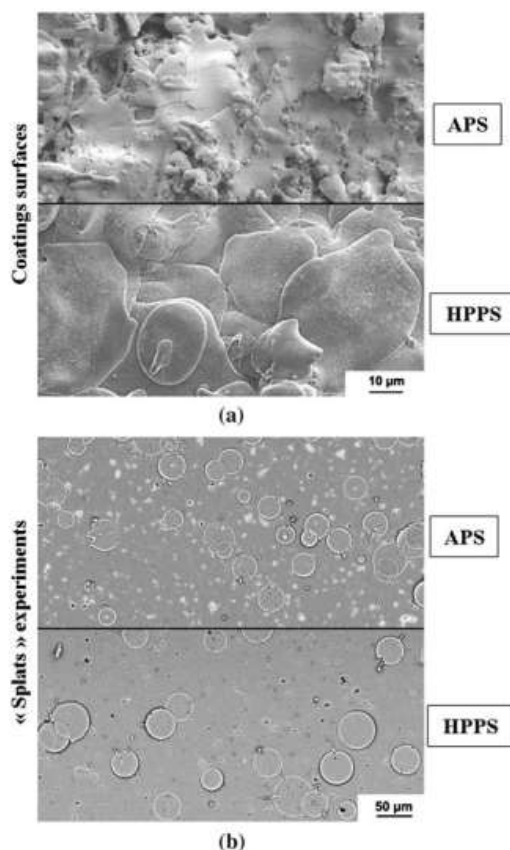


Fig. 4—SEM top surface views of (a) actual coating surface and (b) isolated splats sprayed on bulk alumina at 300 °C, for APS and HPPS plasma conditions.

plasma to powder and a higher flattening rate that caused a higher-density coating.<sup>[45]</sup>

The QIA of splats involved the processing of 20 SEM images at a magnification of 200 times (corresponding to a total analyzed area of 5 mm<sup>2</sup>) and a definition of 1024 × 768 pixel<sup>2</sup>. The processing consisted of conventional image thresholding, filtering, and other various conventional image analysis operations with NIH/Scion software (Scion, Inc., Frederick, MD). This led to the determining of the coordinates, surface area, and mean diameter of the sampled lamellae. The profile of the splat was obtained from confocal microscopy. These morphological characteristics were used to establish a representative sampling of splats for both the APS and the HPPS coating, for the additional construction of representative mathematical 3-D objects to be stored in a computing library.

### C. Coating Buildup 3-D Simulation

A 3-D computed simulation of coating buildup was developed. This consisted of a 3-D random process for

the piling-up of lamellae, the geometries of which were nearly similar to the ones obtained from the splats experiments and to which pores and cracks were added afterward, in keeping with the 2-D QIA results. The simulation was achieved in the C programming language, using the MATLAB software.

#### 1. Simulation principle and description

The random building-up process was carried out in a 180-pixel<sup>3</sup> cube and resulted in a binary 3-D image of the simulated microstructure. The particles involved in the simulated build-up process resulted from the modeling of actual particles that were either splats or unmelted particles. For both the APS and HPPS plasma modes, a representative distribution of diameter and thickness of the lamellae ranged between 10 and 80 µm and between 1 and 3 µm, respectively. Therefore, the simulated image was defined, with scales of 0.50 µm/pixel along the *X* and *Y* axes (parallel to the substrate surface) and 0.25 µm/pixel along the *Z* (parallel to the spraying direction). Thus, the resulting volume of 90 × 90 × 40 µm<sup>3</sup> typically involved from 100 to 200 particles, which has been assumed to be representative of the whole coating.

The resulting 3-D image combined four elementary 3-D images in the build-up algorithm (Figure 5). This combination can be expressed as a mere subtraction of the different 3-D images of the three porosity types (*i.e.*, interlamellar cracks, intralamellar cracks, and globular pores) from the parent 3-D image of built-up lamellae and unmelted particles.

#### 2. Simulation of lamellae

The confocal microscopy of alumina splats coupled with MATLAB calculations led to the modeling of a set of “idealized” lamellae. According to the splats profiles that were, indeed, more complex than a regular disk, a cylinder topped with a peripheral semitorus and a central hemisphere was selected as a representative mathematical geometry (Figure 6). Actual splats profiles were taken from splats experiments and quantitatively analyzed, to achieve a representative library of 50 different computed objects for each plasma mode. In addition to the lamellae library, unmelted particles were also simulated by regular spheres (spheroids, after anamorphosis in the *Z* direction). This assumption was made after it was determined through QIA of the cross sections that the shape factor of the unmelted particles was around 0.85. This type of QIA also allowed the determination of both the diameter distribution and the overall content of the unmelted particles, for both the APS and HPPS coatings (Table II).

#### 3. Coating build-up model

A random drawing of lamellae taken from the splats library was achieved successively with equal probability, and further random distribution on the (*X*, *Y*) plane was implemented. In parallel, the same process was applied to the spherical unmelted particles, which were simultaneously randomly processed according to the appropriate proportion and density function determined by the QIA. For lamella, the voxel piling up had to obey

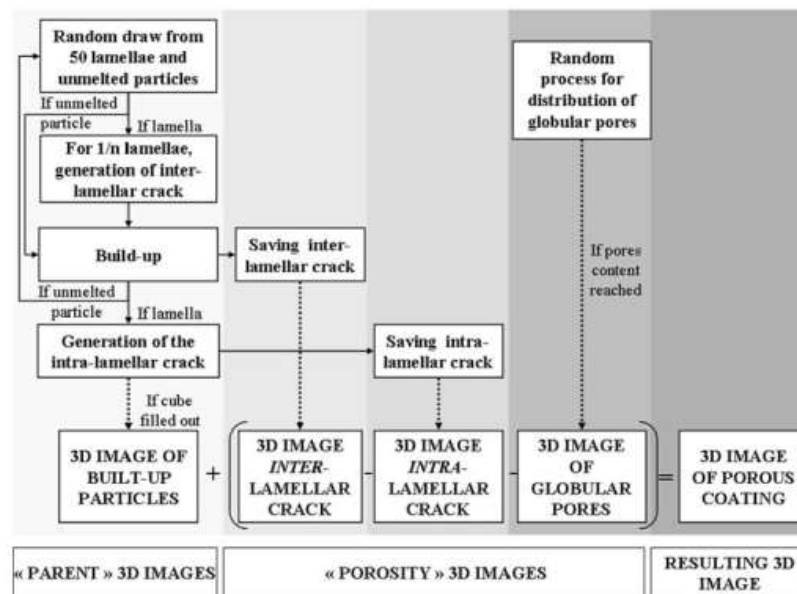


Fig. 5—Algorithm diagram for 3-D image simulation of porous coating buildup.

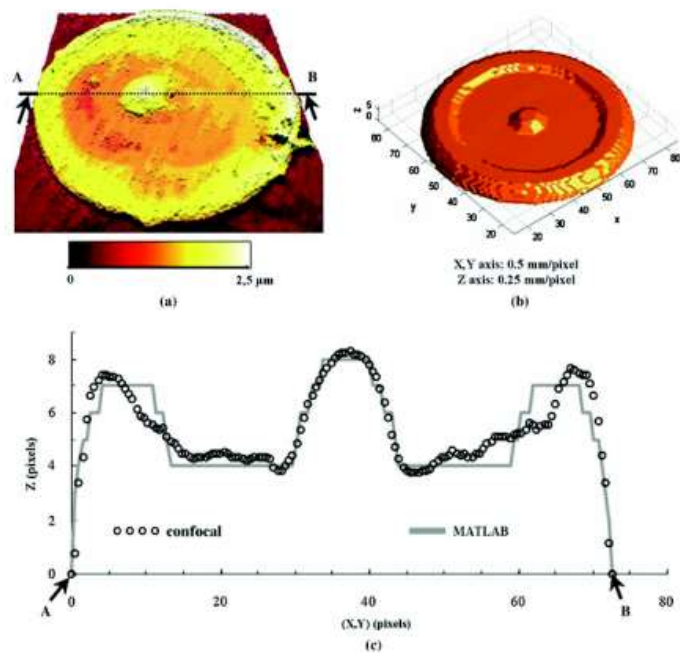


Fig. 6—(a) Topographic confocal image and (b) related MATLAB computed image of APS alumina splat with (c) corresponding profiles.

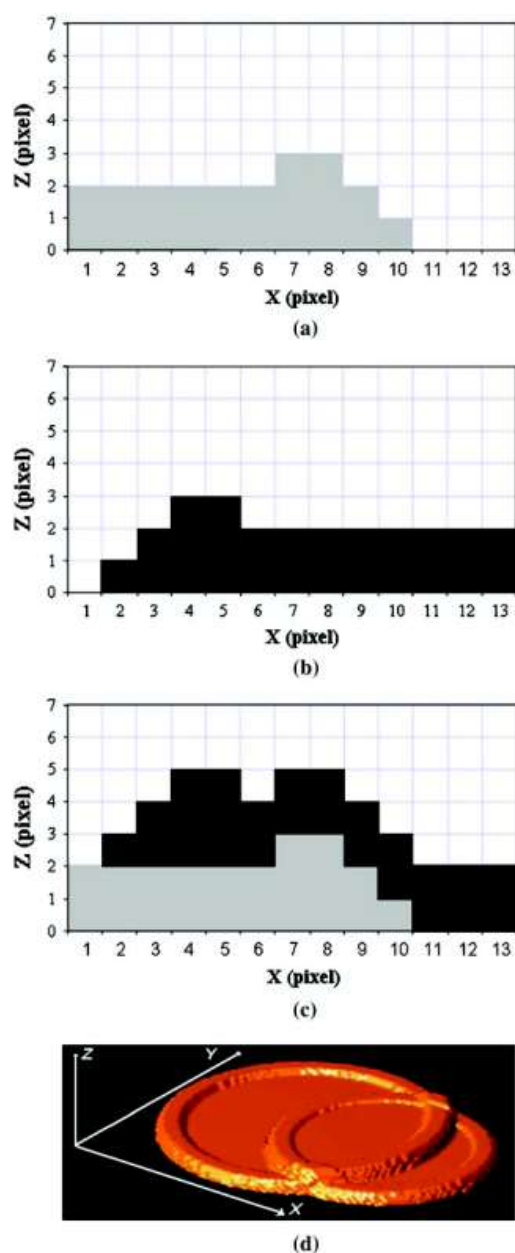


Fig. 7—Buildup of two lamellae: (a) through (c) schematic illustration of the basic process and (d) MATLAB 3-D image of the result.

rules with a step-by-step implementation involving conditions set by degrees of the random process (Figure 6). It led to a continuous material, as shown in Figure 7, for an elementary two-splat cell. This resulted in a “brick-by-brick” process with a capability for

deformation. Although it was somewhat different from the strict reality,<sup>[50,51]</sup> the deformation process for any given particle was assumed to be the same regardless of the roughness of the substrate on which it impinged. Consequently, since there was no need for complex rheological calculations with physical assumptions, the simulation could be implemented in compensation with numerous particles that promoted a realistic approach to thick coating buildup.

#### 4. Interlamellar crack simulation

Even though cracking was not uniform all along the interlamellar boundary, any interlamellar crack, in a first approximation, was simulated by a base that was 1-pixel (*i.e.*, 0.25- $\mu\text{m}$ ) thick added to the bottom of the whole overlaying lamella (Figure 8). To achieve a stochastic distribution of interlamellar crack density that was obtained by the QIA, 1 lamella out of  $n$  lamellae was, therefore, thickened by 1 pixel. The number  $n$  was selected after a fitting, to be in agreement with the experimental interlamellar crack density that was obtained by the QIA. In this work,  $n = 8$  for the APS coating and  $n = 13$  for the HPPS coating, which corresponded to crack densities of  $11.5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$  and  $7.2 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ , respectively. In this fitting stage, crack density measurements by QIA were applied to the simulated images (four different values of  $n$  were achieved per type of coating), after the completion of each digital coating buildup. The crack density was determined through the QIA of digital coatings, using SEM, with the same method as was used for the actual microstructures.

#### 5. Intralamellar crack simulation

Intralaminar cracking fragmented the lamellae into several parts. For a given lamella, the creation of fragments was simulated through a random distribution of nuclei (the number of which was the same as the number of fragments) on the projection of the lamella on the ( $X$ ,  $Y$ ) plane. From a set of randomly distributed nuclei, the borders were then calculated, using a watershed transformation algorithm to address the zone of influences of each nucleus and its neighbors. This resulted in the crack projection on the ( $X$ ,  $Y$ ) plane. Intralamellar cracking planes were then constructed by adding 1-pixel-thick (*i.e.*, 0.5- $\mu\text{m}$ ) planes parallel to the  $Z$ -axis within the lamella (Figure 9). The intralamellar crack density in the simulation is fitted to that obtained experimentally, using the same fitting procedure as that already described for interlamellar cracks. This resulted in setting 5 nuclei for APS craze-cracked lamellae and 9 nuclei for HPPS craze-cracked lamellae, which corresponded to the experimental crack densities of  $8.0 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$  and  $8.6 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ , respectively.

#### 6. Simulation of pores

Pores in actual coatings mainly resulted from the faulty piling up of lamellae. These could not be achieved directly from the developed build-up simulation, since perfect material buildup was deliberately involved (Figure 7) in the parent lamellae 3-D image. Although their shape factor was rather low (about 0.6, on



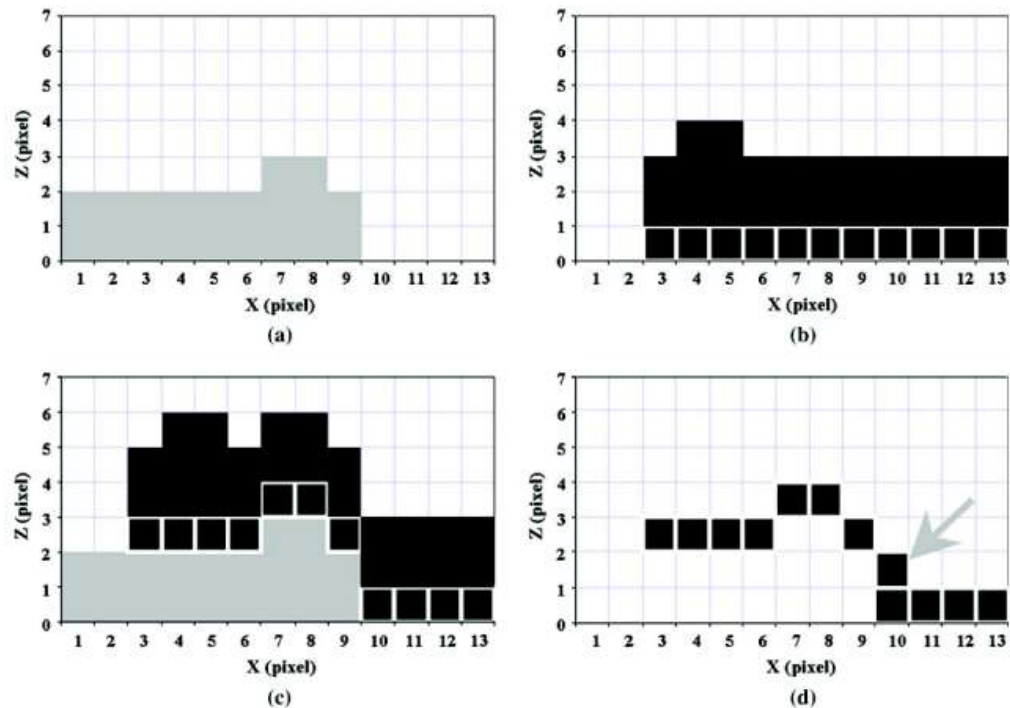


Fig. 8—Simulation of buildup for two particles involving an interlamellar crack: (a) particle 1 and (b) particle 2 with additional voxels (white highlighted) for interlamellar cracking, (c) build-up stage, and (d) crack voxels line to be saved in a separate 3-D image with an additional voxel (arrowed), to obey the continuity rule.

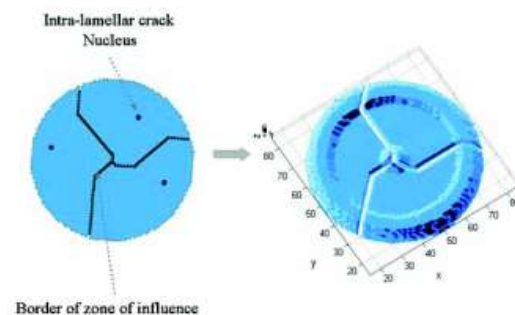


Fig. 9—In  $(X, Y)$  plane (left) and MATLAB image (right) of intra-lamellar crack random process.

average), the pores were assumed to be represented by regular spheroids, as was the case for the unmelted particles. A fourth 3-D image in the simulation, the pore image (Figure 5) was, therefore, fed randomly with spheroids, the size distribution of which was determined by the QIA. Very fine pores of a size smaller than  $1 \mu\text{m}$  in diameter (*i.e.*, 4 pixels) were excluded from this simulation. The volumetric feeding was carried out until the pore content in the actual coatings was reached, *i.e.*, 7.0 and 1.9 pct for the APS and the HPPS, respectively.

METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A

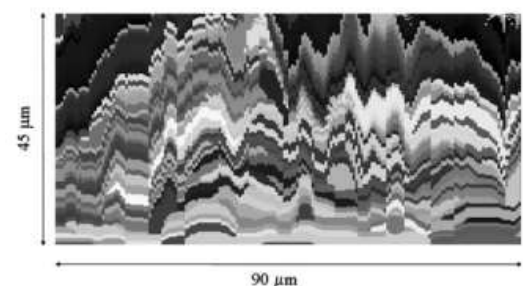


Fig. 10—Typical cross section 2-D image from the 3-D "lamellae" image of the simulated APS coating.

### 7. Overall simulation

For the two types of studied deposits, simulations led to five 3-D images: first, the parent lamellae 3-D image, with unmelted particles and interlamellar and intralamellar cracks that were included into lamellae; next, the 3-D images of the three isolated types of defects; and, finally, their sum, which resulted in a combined 3-D image. In Figure 10, an example of a typical cross section (*i.e.*, a 2-D sliced image) of the parent lamellae 3-D image is shown in the case of the APS coating. In Figure 11, the 3-D visualization of the resulting porosity

VOLUME 39A, NOVEMBER 2008—2719



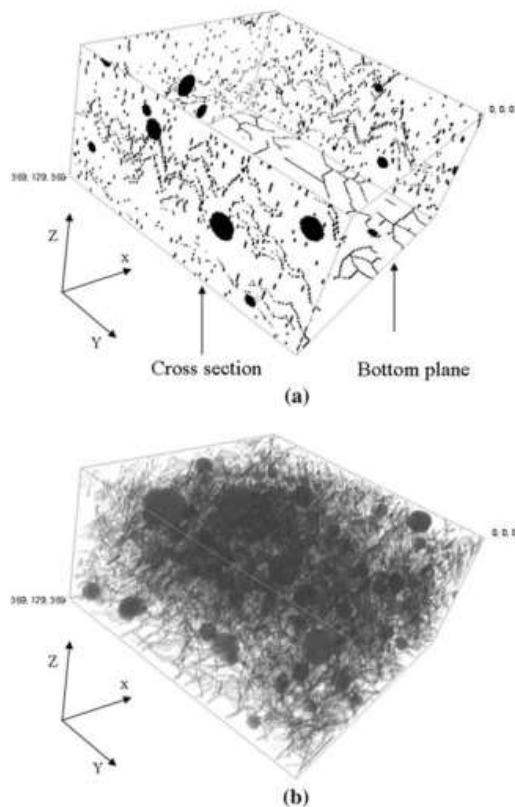


Fig. 11—3-D visualization of resulting defects image for simulated HPPS coating: (a) with 2-D boundaries images of cross sections and (b) whole 3-D layout of the simulated porosity (Amira).

image for the HPPS coating is given with a uniform (white), instead of a multicolored, background, for each of the lamellae. Some 2-D images of the simulated volume were sliced at the boundaries, to better demonstrate the constitutive structure of the whole 3-D image (Figure 11(a)). A complete layout (perspective, volume, and transparency level, processed by Amira) is also shown as an example, but with a rather limited legibility, due to the unavoidable masking of superposed objects (Figure 11(b)). Nevertheless, it gives a reliable description of the main output result of the overall simulation developed in this study. For both the APS and the HPPS, the results of the simulation were found to be in fairly good agreement with those from the experiments. The difference between the APS and HPPS microstructures was well exhibited, in particular (Figure 12). Moreover, additional QIA was performed, to determine the volumes of connected pores within a 3-D simulated image. It was found that 13.6 pct of the digital APS coating consisted of connected pixels/pores, for an overall porosity of 14.6 pct, whereas 8.98 pct of the digital HPPS coating consisted of connected pixels/pores, for an overall porosity of 9.5 pct. This analysis of

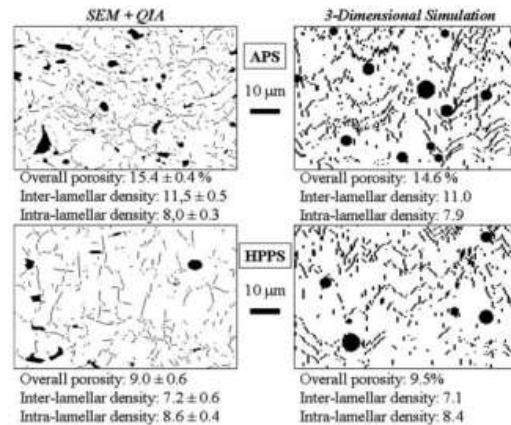


Fig. 12—Actual and simulated cross sections of porous APS and HPPS coatings.

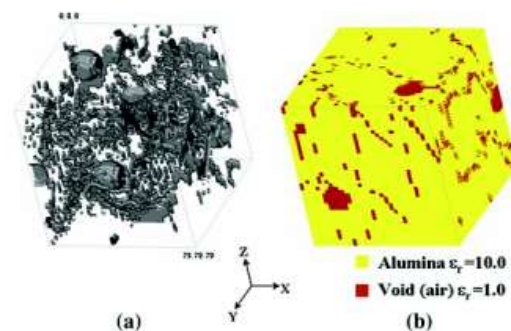


Fig. 13—(a) Simulated 3-D image of porosity image (Amira) and (b) phase distribution in a superimposed meshed cube (312,481 nodes by Zebulon), for HPPS alumina.

the simulation result is taken to mean that both digital coatings were supplied with a fully connected pore network.

#### D. Application to Permittivity Calculations

In this section, dielectric permittivity was measured and calculated for the less porous of the two studied coatings, *i.e.*, the HPPS alumina. The dielectric losses factor  $\tan \delta$  was measured as negligible (also for the APS alumina). This result expressed the pure capacitive behavior of these alumina coatings within the frequency range and the voltage condition that have been applied. The mean permittivity  $[\epsilon_r]_{HPPS}$  (which was, indeed, similar to  $\epsilon'_r$  in Eq. [1] in this study) was measured at 7.87.

In order to investigate the role of porosity on dielectric properties, FEM was implemented on a 3-D "porosity" image. In this case, the starting image had a reduced size of  $80 \times 80 \times 80 \text{ pixel}^3$  (*i.e.*,  $20 \times 20 \times 20 \mu\text{m}^3$ ) (Figure 13(a)). A cube of  $42 \times 42 \times 42$

quadratic elements with 8 integration points that led to a total of 312,481 nodes and 592,704 points of integration was meshed. It corresponded to the maximum capability of the computers that were used for this FEM session, which involved the Zebulon code. The meshed cube was then superimposed on the 3-D image, to match all the points of integration with one of the two phases (Figure 13(b)). It was then confirmed that the ratio  $x$  of integration points labeled as pores within the cube was similar to that of the porosity within the reduced simulated 3-D image (*i.e.*,  $x = 8.1$  pct). The calculations involved the use of 15 PCs in parallel processing; the meshed cube was divided into 15 parts, in order to be computed in an acceptable running time. A processing routine was already developed for the 3-D calculations of thermal properties applied to random composite structures.<sup>[52]</sup> For the FEM calculation of dielectric properties, it was assumed that permittivity could be considered with the same approach as for thermal insulation, by implementing a uniform gradient of electrical potential between the boundary planes, instead of a uniform temperature gradient. Therefore, the basic constituents of the equation to be solved by FEM were

$$\mathbf{D} = \varepsilon \vec{\nabla} V \quad [4]$$

or even

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{D}} \quad [5]$$

where  $\mathbf{D}$  = the electric displacement,  $\varepsilon$  = the dielectric permittivity,  $V$  = the electric potential, and  $\mathbf{E}$  = the electric field.

Since the experimental analysis of permittivity showed that the dielectric losses were negligible, the calculations were applied to the real part of permittivity only. For both the alumina and the porosity FEM domains (pores were considered to be filled by dry air), the relative permittivity values were chosen from literature:  $\varepsilon_{r,alumina} = 10$ <sup>[53]</sup> and  $\varepsilon_{r,air} = 1$ ,<sup>[54]</sup> respectively. Moreover, to determine the mean relative permittivity in the three main directions of the constant electric field, a spatial average throughout the meshed cube was achieved, which led to the calculation of an effective value of  $\varepsilon$ ; *i.e.*,

$$\varepsilon_{HPPS}^{eff} = \begin{bmatrix} 8.84 & 0 & 0 \\ 0 & 8.91 & 0 \\ 0 & 0 & 9.04 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

A slight anisotropy was exhibited in the dielectric properties; it was to be expected from the HPPS microstructure. The material can be considered as fairly isotropic in the ( $X$ ,  $Y$ ) plans, but not in the perpendicular direction. In the ( $Z$ ) direction, permittivity was higher, because the electric field had fewer low-permittivity obstacles, mainly interlamellar cracks, to pass through. This was in agreement with the assessment of the ability of electrons to be trapped or released in a porous alumina coating, as was reported in a joint study

on the role of the orientation of defects using the SEM mirror method.<sup>[47]</sup>

According to Weiner's analytical law, as applied to the electrical properties of composite material, the two-phased material can be modeled as two capacitive phases that could be electrically connected in parallel or in series.<sup>[55]</sup> For these two distinct electrical behaviors, the Wiener's bounds can be calculated according to the following equations, with ( $x$ ) as the pore content:

$$\varepsilon_r^{parallel} = (1 - x) \cdot \varepsilon_{r,alumina} + x \cdot \varepsilon_{r,air} \quad [6]$$

$$\varepsilon_r^{series} = \frac{\varepsilon_{r,alumina} \cdot \varepsilon_{r,air}}{\varepsilon_{r,alumina} \cdot x + \varepsilon_{r,air} \cdot (1 - x)} \quad [7]$$

In our case, with  $x = 8.1$  pct, the Wiener's bounds are

$$\begin{cases} \varepsilon_{r,HPPS}^{parallel} = 9.27 \\ \varepsilon_{r,HPPS}^{series} = 5.78 \end{cases}$$

Therefore, according to the Wiener's approach, the HPPS coating behaved more like a mixture of two capacitive phases connected in parallel than in series.

#### IV. DISCUSSION

The 3-D random modeling tool that has been developed in this work permitted the processing of a volume of digital material through a 3-D simulated binary image of a lamellar two-phased composite material. It has been shown that the 3-D digital material could be suitable for further 3-D calculations related to porosity-dependent structural behaviors, such as electrical properties. It was ascertained through the FEM calculations applied to a two-phase material. It could be also easily used to investigate mechanical or thermal properties; it might be used for the comparison with practical experience or for parametric numerical studies involving various simulated pores network. This modeling route for a composite approach to a thermally sprayed ceramic might be very flexible for other case studies; one example would be for pores that were fully or partially filled with other phases. This additional phase could be a solid material after a sealing post-treatment, or even a liquid or gas as a specific surrounding media that could migrate into the pores of the coated part during its service. This type of numerical output in 3-D is rather powerful and original, because it also addresses the issue of crack orientation and the possible tortuous connections between pores as an output result of the simulation. In literature, when coating build-up models were used to predict coating properties, the pore network connectivity was never considered, even with a 3-D approach involving volume-of-fluid or FE models; this was especially true for 2-D models.<sup>[4,9,22,36–38,40,42]</sup> The study of the APS and HPPS coatings confirmed that the 3-D simulation tool for porous ceramic could enable pores and cracks to be connected in the resulting



3-D image. Moreover, it was found that the pore networks of both APS and HPPS digital coatings were almost fully connected, despite the different content of each type of defect in each coating.

The experimental assessment of this type of interconnectivity, which involves a volumetric analysis, was mainly developed using an electrochemical method for which a conductive solution that penetrates into pores enables the electrical response of the coating as a function of the overall connected porosity; *e.g.*, the impedance electrochemical spectroscopy method for electrical insulating ceramic coatings.<sup>[12,56]</sup> The intricacies of such experimental studies and also some limitations of 3-D imaging<sup>[23,28]</sup> applied to thermal spray coatings made more crucial the need for a complementary 3-D simulation tool such as the one successfully conceived in this study.

Nevertheless, the main assumptions that have been made to implement this coating build-up model, involving lamellae, unmelted particles, globular pores, and interlamellar and intralamellar cracks as constitutive elements, led to some limitations of the model rendering. These concerned the morphology, location, and size of the details created in the 3-D image, as compared to the features of an actual ceramic coating that could be observed or analyzed by various 2-D<sup>[1,6,7]</sup> or 3-D<sup>[10,23,26]</sup> methods. Some of these limitations, however, are obvious and could lead to additional improvements. Primarily, compared to the actual buildup, since porosity was simulated afterward deliberately, the penetration of the lamellae into the valleys was more pronounced, due to a cumulative deformation with what may have been a rather unrealistically steep slope at the boundary of the lamellae. An additional rule, to create pores for overlapped splats, will smooth the deformation. The proportion of sound interlamellar contacts in an APS plasma-sprayed alumina was shown by Ohmori *et al.*<sup>[57]</sup> to be rather low, *i.e.*, no more than 30 pct, which was lower than the proportion determined in this work. This remark underlined the fact that a randomly distributed and partial interlamellar cracking will probably be more realistic than a complete one.

In that work, the authors ascertained that the intralamellar cracks were running across almost all the lamella thickness, as was the case in the simulation. An examination of the cross sections of the coatings (Figure 3), however, showed that the intralamellar crack path could easily cross two or three bonded lamellae. This typical damaging translamellar behavior would imply more complex rules and conditions for the craze-cracked lamellae that were in contact during the brick-by-brick piling-up process. In this case, the experimental work to establish the simulation rules could involve the examination of two overlapped lamellae. The primary examination of two overlapped alumina splats sprayed onto bulk alumina at 300 °C has been achieved. It shown that the first and second lamella were each keeping a regular circular shape (Figure 14), as was previously assumed in the simulation (that is not the case for thermally sprayed metal, for which the overlapped splat shape could vary drastically, depending on impact location).<sup>[40]</sup> Moreover, in Figure 14, it is

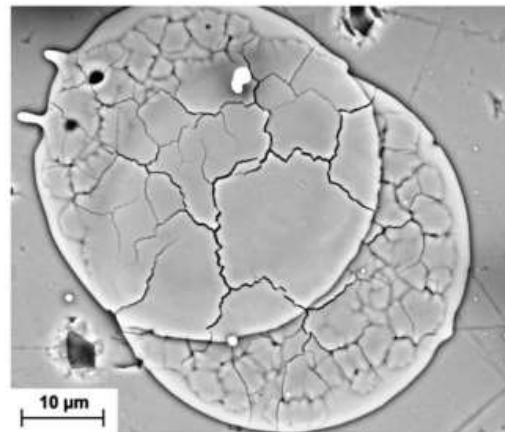


Fig. 14—SEM top surface view of two overlapped alumina lamellae sprayed onto bulk alumina at 300 °C (HPPS alumina).

obvious that the craze-cracking network is less dense for a splat/splat contact, as compared to that of a splat/bulk alumina contact. This dissimilar quenching behavior for a flattening droplet highlighted some difference in the heat transfer, wettability, and roughness of a polished alumina, as compared to an actual flattened splat, both substrates. Qualitatively, the fewer actual fragmented zones due to splat-to-splat quenching did concur more with the selected numbers of nuclei/fragmented zones that were derived from the QIA of the cross-sectioned samples. This demonstrated the need for analysis of the coatings by QIA, to fit the parameters of the random simulation process. Moreover, a difference in the flattening behavior could also result in some discrepancy between the splat diameters that were listed in the splats library from splat experiments. It has been estimated that the actual range of the splat mean diameter is a bit smaller (approximately 20 pct less) than those determined by SEM or confocal microscope. It is claimed that the simulation could be improved easily, with a corrective factor applied to splat diameters in the library.

In this work, a digital coating with a submicronic resolution was modeled (0.25 μm/pixel in the Z direction and 0.50 μm/pixel in the (X, Y) plan). This image resolution was in accordance with the thickness range of the cracks, which was measured at approximately 0.1 to 0.5 μm, for both the APS and the HPPS coatings. It was obviously a sharp enough resolution, when compared to the XMT spatial resolution.<sup>[26,28]</sup> A coating with coarser microcracks will lead to selected other simulated image resolutions or to a change in the model rules for generating cracks that could be thicker than 1 pixel. A finer simulated image resolution could help in allowing the consideration of very fine pores in the model (not considered in this work). This possible improvement of the high-resolution simulated image involving the volume of cracks will be of great interest in the



development of a FEM local approach with a fine meshing at the interface of the constituents.

Nevertheless, the overall FEM calculations developed in this work were in fairly good agreement with experiments, since the experimental value of  $\epsilon_r$  was 7.87 in the (Z) direction. Nevertheless, some discrepancy, approximately 15 pct, with the FEM calculated permittivity might be attributed to a lower porosity level in the simulated starting cube (which was approximately 10 pct less dense than the actual coating). Moreover, it was shown for the thermal properties of composite structures that other boundary conditions, such as a uniform electrical displacement instead of a uniform electrical potential gradient, will lead to decreased effective values, as calculated by FEM.<sup>[52]</sup> It is also important to point out that the selection of one cube only, the size of which was drastically reduced (32 times smaller) compared to that of the primary simulated 3-D image, could affect the soundness of the prediction. For physical properties, the consideration of a representative volume element is crucial when implementing calculations involving the anisotropy of the distribution of the phases.<sup>[52]</sup> These strategies are open to improvements. The latter, in particular, would require merely a longer computation time, which, however, was not in the scope of this study.

## V. CONCLUSIONS

An innovative simulation of coating buildup in thermal spray was developed to process a digital coating. Compared to other current modeling and simulations, the major advances are based on a 3-D operation and on the involvement of many, i.e., a few hundred, depositing particles.

This simulation tool looks fairly powerful, insofar as it was shown to be suitable for describing intricate microstructural features, such as interconnected pores and cracks in plasma-sprayed coatings. It was tested successfully for APS and HPPS alumina. Differences in their respective porosity networks related to the distribution, size, or orientation of pores and cracks were exhibited and discussed. Incidentally, HPPS was confirmed to be adequate for the dramatic reduction of the porosity of the coating.

This simulation can also consist of a very efficient tool to assist in the FE analysis of coating properties. The 3-D images from the simulation were used as a valuable input for the FE calculations of the dielectric properties of HPPS alumina, in particular. The results of the 3-D simulation coupled with the FE analysis were in agreement with the experiments. The influence of coating anisotropy could be featured, in particular. This demonstrated that this type of simulation was capable of operating at various scales, e.g., that of a crack, a splat, and a coating.

More generally, the simulation developed in this work should be very helpful in the study of the microstructural, mechanical, and physical properties of thermally sprayed materials. Moreover, due to a fairly high flexibility, it is envisaged as possibly useful for optimizing processing conditions in thermal spray.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Mrs. N. De Dave-Fabregue and Mr. F. Borit (Competence Center for Spray Processing, School of Mines, ParisTech) for technical assistance in metallography and controlled-atmosphere plasma spraying. Mr. F. N'Guyen (School of Mines, ParisTech) is acknowledged for his contribution to the development of the digital images processing using MATLAB. The authors are also grateful to Dr. T. Kanit (School of Mines, ParisTech), for his help in finite element analysis calculations using ZEBULON.

## REFERENCES

1. P. Bengtsson and T. Johansson: *J. Therm. Spray Technol.*, 1995, vol. 4, pp. 245–51.
2. S. Ahmamiemi, M. Vippola, P. Vuoristo, T. Mäntylä, F. Cernuschi, and L. Lutterotti: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, vol. 24, pp. 2247–58.
3. G. Antou, G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet, C. Coddet, and F. Machi: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, vol. 26, pp. 3583–97.
4. D. Jadhav, N.P. Padture, E.H. Jordan, M. Gell, P. Miranzo, and E.R. Fuller: *Acta Mater.*, 2006, vol. 54, pp. 3343–49.
5. N. Markocsan, P. Nysten, J. Wigren, and X.H. Li: *J. Therm. Spray Technol.*, 2007, vol. 16, pp. 498–505.
6. S. Kuroda, T. Dendo, and S. Kitahara: *J. Therm. Spray Technol.*, 1995, vol. 4, pp. 75–84.
7. S.H. Leigh and C.C. Berndt: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 82, pp. 17–21.
8. J. Li and A. Ohmori: *J. Therm. Spray Technol.*, 2002, vol. 11, pp. 365–74.
9. A. Kulkarni, Z. Wang, T. Nakamura, S. Sampath, A. Goland, H. Herman, J. Allen, J. Ilavsky, G. Long, J. Frahm, and R.W. Steinbrech: *Acta Mater.*, 2003, vol. 51, pp. 2457–75.
10. S. Deshpande, A. Kulkarni, S. Sampath, and H. Herman: *Surf. Coat. Technol.*, 2004, vol. 187, pp. 6–16.
11. P. Ctibor, R. Lechnerova, and V. Benes: *Mater. Charact.*, 2006, vol. 56, pp. 297–304.
12. G. Antou, G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet, and C. Coddet: *J. Therm. Spray Technol.*, 2006, vol. 15, pp. 765–72.
13. I. Sevostianov and M. Kachanov: *Mater. Sci. Eng., A*, 2001, vol. 297, pp. 235–43.
14. T. Nakamura, G. Qian, and C.C. Berndt: *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, pp. 578–84.
15. P. Michlik and C. Berndt: *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 201, pp. 2369–80.
16. Y. Tan, J.P. Longtin, and S. Sampath: *J. Therm. Spray Technol.*, 2006, vol. 15, pp. 545–52.
17. H. Hsueh, J.A. Haynes, M.J. Lance, P.F. Becher, M.K. Ferber, E.R. Fuller, S.A. Langer, W.C. Carter, and W.R. Cannon: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 82, pp. 1073–75.
18. Z. Wang, A. Kulkarni, S. Deshpande, T. Nakamura, and H. Herman: *Acta Mater.*, 2003, vol. 51, pp. 5319–34.
19. G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, and T. Manfredini: *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 201, pp. 458–73.
20. V. Cannillo, T. Manfredini, M. Montorsi, C. Siligardi, and A. Sola: *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, vol. 26, pp. 3067–73.
21. R. Ghafouri-Azar, J. Mostaghimi, and S. Chandra: *Comput. Mater. Sci.*, 2006, vol. 35, pp. 13–26.
22. E. Lugscheider, K. Bobzin, and R. Nickel: *J. Therm. Spray Technol.*, 2006, vol. 15, pp. 537–44.
23. P. Ctibor, P. Hofman, P. Chraska, R. Lechnerova, and V. Benes: *Proc. Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH, 2007, pp. 878–83.
24. P. Spanne, K.W. Jones, H. Herman, and W.L. Riggs: *J. Therm. Spray Technol.*, 1993, vol. 2, pp. 121–25.
25. J. Ilavsky, G.G. Long, A.J. Allen, and C.C. Berndt: *Mater. Sci. Eng., A*, 1999, vol. 272, pp. 215–21.
26. A. Kulkarni, J. Gutleber, S. Sampath, A. Goland, W.B. Lindquist, H. Herman, A.J. Allen, and B. Dowd: *Mater. Sci. Eng., A*, 2004, vol. 369, pp. 124–37.



27. A Kulkarni, A. Goland, H. Herman, A.J. Allen, J. Ilavsky, G.G. Long, and F. DeCarlo: *J. Therm. Spray Technol.*, 2005, vol. 14, pp. 239–50.
28. O. Amsellem, K. Madi, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, F. Pauchet, and E. Boller: *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, pp. 4091–98.
29. J. Madejski: *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1976, vol. 19, pp. 1009–13.
30. M. Bertagnolli, M. Marchese, G. Jacucci, I. StDoltsinis, and S. Noelting: *J. Comput. Phys.*, 1997, vol. 133, pp. 205–21.
31. J. Mostaghimi, M. Pasandideh-Fard, and S. Chandra: *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2002, vol. 22, pp. 59–84.
32. M. Pasandideh-Fard, V. Pershin, S. Chandra, and J. Mostaghimi: *J. Therm. Spray Technol.*, 2002, vol. 11, pp. 206–17.
33. M. Xue, Y. Heichal, S. Chandra, and J. Mostaghimi: *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, pp. 9–18.
34. H.B. Parizi, L. Rosenzweig, J. Mostaghimi, S. Chandra, T. Coyle, H. Salimi, L. Pershin, A. McDonald, and C. Moreau: *J. Therm. Spray Technol.*, 2007, vol. 16, pp. 713–21.
35. O. Knotek and R. Elsing: *Surf. Coat. Technol.*, 1987, vol. 32, pp. 261–71.
36. S. Cirolini, J.H. Harding, and G. Jacucci: *Surf. Coat. Technol.*, 1991, vol. 48, pp. 137–45.
37. J.H. Harding, P.A. Mulheran, S. Cirolini, M. Marchese, and G. Jacucci: *J. Therm. Spray Technol.*, 1995, vol. 4, pp. 34–40.
38. T. Steinke and M. Baker: *Thermal Spray 2006: Building on 100 Years of Success*, ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH, 2006, p. 6.
39. E. Cochelin, F. Borit, G. Frot, M. Jeandin, L. Decker, D. Jeulin, B. Altawel, V. Michaud, and P. Noel: *J. Therm. Spray Technol.*, 1999, vol. 8, pp. 117–24.
40. R. Ghafouri-Azar, J. Mostaghimi, S. Chandra, and M. Charmchi: *J. Therm. Spray Technol.*, 2003, vol. 12, pp. 53–69.
41. M. Xue, J. Mostaghimi, and S. Chandra: *Proc. Thermal 2004: Thermal Spray Solutions—Advances in Technology and Application*, ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH, 2004, pp. 776–81.
42. H. Wei, H.B. Xiong, L.L. Zheng, and H. Zhang: *Proc. Thermal 2004: Thermal Spray Solutions—Advances in Technology and Application*, ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH, 2004, pp. 707–16.
43. O. Zhang, B.Y. Hu, and G.X. Wang: *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH, 2007, pp. 254–59.
44. L. Pawlowski: *Surf. Coat. Technol.*, 1988, vol. 35, pp. 285–98.
45. C. Friedrich, R. Gadow, and A. Killinger: *Proc. United Thermal Spray Conf. Expos. UTSC '99*, DVS Verlag GmbH, Düsseldorf, Germany, 1999, pp. 676–82.
46. E. Rajamaki, T. Varis, A. Kulkarni, J. Gutleber, A. Vaidya, M. Karadge, S. Sampath, and H. Herman: *Proc. Int. Thermal Spray Conf. ITSC2002*, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, Germany, 2002, pp. 622–26.
47. S. Beauvais, V. Guipont, M. Jeandin, D. Juve, D. Treheux, A. Robisson, and R. Saenger: *J. Electroceram.*, 2005, vol. 15, pp. 65–74.
48. S. Beauvais, V. Guipont, F. Borit, M. Jeandin, M. Español, K.A. Khor, A. Robisson, and R. Saenger: *Surf. Coat. Technol.*, 2004, vol. 183, pp. 204–11.
49. K.A. Roberts and T.W. Clyne: *Surf. Coat. Technol.*, 1990, vol. 41, pp. 103–15.
50. C. Moreau, P. Gougeon, and M. Lamontagne: *J. Therm. Spray Technol.*, 1995, vol. 4, pp. 25–33.
51. Z.G. Feng, M. Domaszewski, G. Montavon, and C. Coddet: *J. Therm. Spray Technol.*, 2002, vol. 11, pp. 62–68.
52. T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, and D. Jeulin: *Int. J. Solids Struct.*, 2003, vol. 40, pp. 3647–79.
53. K.F. Young and H.P.R. Frederikse: *J. Phys. Chem.*, 1973, ref. data 2, p. 313.
54. R.C. Weast: *Handbook of Chemistry and Physics*, 1st student ed., CRC Press, New York, NY, 1987, p. E-48.
55. O. Weiner: *Phys. Säch Weiss*, 1912, vol. 32, pp. 509–604.
56. O. Amsellem, K. Madi, F. Borit, D. Jeulin, V. Guipont, M. Jeandin, E. Boller, and F. Pauchet: *Proc. Int. Thermal Spray Conf. and Exhib. (ITSC2008)*, DVS, Düsseldorf, Germany, 2008, pp. 996–1002.
57. A. Ohmori and C.J. Li: *Thin Solid Films*, 1991, vol. 201, pp. 241–52.

---

4.5. V.Guipont et al. : High-pressure plasma spraying of hydroxyapatite powders, Materials Science and Engineering A, 2002

---

## High-pressure plasma spraying of hydroxyapatite powders

V. Guipont <sup>a,\*</sup>, M. Espanol <sup>b</sup>, F. Borit <sup>a</sup>, N. Llorca-Isern <sup>c</sup>, M. Jeandin <sup>a</sup>, K.A. Khor <sup>b</sup>,  
P. Cheang <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Center for Plasma Processing (C2P), Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, BP87, 91003 Evry Cedex, France

<sup>b</sup> School of Mechanical and Production Engineering, Nanyang Technological University, Nanyang Avenue, Singapore 639798, Singapore

<sup>c</sup> Materials Science, Department of Chemical Engineering and Metallurgy, Faculty of Chemistry, University of Barcelona, I, marti-franques,  
08028 Barcelona, Spain

<sup>d</sup> School of Materials Engineering, Nanyang Technological University, Nanyang Avenue, Singapore 639798, Singapore

Received 23 November 2000; received in revised form 12 March 2001

### Abstract

Thermal spray processes with their wide array of operating parameters are flexible manufacturing tools in the production of bioactive hydroxyapatite (HA) coatings. In this study, two spherical HA powders, namely, spray-dried hydroxyapatite and spheroidized hydroxyapatite powders were sprayed with suitable parameters in a controlled atmosphere plasma spraying (CAPS) system. This unique system was operated in three distinct modes: High-pressure plasma spraying (HPPS), atmospheric plasma spraying (APS) and inert plasma spraying. The HPPS mode has three different pressure settings up to 250 kPa. The APS mode is operated at normal atmospheric pressure of 100 kPa (sea level), and, the other modes utilised argon gas to provide the inert atmosphere during plasma spray. These were applied in order to assess the influence of chamber pressure and chamber atmosphere on the deposition of HA coatings. The microstructures and phase compositions of the plasma sprayed HA coatings are evaluated using standard X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy techniques. These established the influence of the plasma spray parameters in the CAPS chamber. HPPS led to enhanced heating of the powder and dense HA coatings with a high content of the amorphous calcium phosphate phase. Small amounts of other calcium phosphates, tetracalcium phosphate and tricalcium phosphate were detected. Calcium oxide was not detected. Such coatings are useful for subsequent investigation of biological and mechanical properties where phase composition and porosity are deciding factors. It is found that the degree of melting of the HA powder can be controlled with CAPS system. This has the advantage of tailoring the final coating microstructure. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Hydroxyapatite; Plasma-sprayed coating; Controlled atmosphere plasma spraying; Biomedical applications; High-pressure plasma spraying

### 1. Introduction

Metallic surfaces of prosthesis in orthopaedic surgery and stomatology, are coated with thermally sprayed hydroxyapatite (HA:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Bioactive HA coatings noticeably improve the implant integration by promotion of bony tissue ingrowth into the porous HA and bone formation at the bone-implant interface due to dissolution and precipitation of HA ionic species in the body fluid. Plasma spraying of HA powder is an

established manufacturing technology in the prosthetic implants market. The plasma sprayed HA coating build-up as a result of rapid concomitant cooling and flattening of the sprayed HA particles that promotes a lamella structure, which includes voids, cracks and unmolten particles as typical defects. In addition to conventional coating quality analysis (thickness, porosity and adhesion), HA coatings' phases composition, purity and crystallinity have to be appropriated for the designed biological response of the surgical implant. Plasma sprayed calcium-phosphate based deposit contains typically hydroxyapatite (HA), oxyhydroxyapatite (OHA), tetracalcium phosphate (TTCP),  $\alpha$  and/or  $\beta$  tricalcium phosphate ( $\alpha$ -TCP,  $\beta$ -TCP), amorphous

\* Corresponding author. Tel.: +33-1-60763072; fax: +33-1-60763150.

E-mail address: [vincent.guipont@mat.ensmp.fr](mailto:vincent.guipont@mat.ensmp.fr) (V. Guipont).



phase and calcium oxide (CaO) materials [1–3] with different dissolution properties [4–6] and contributions to the mechanical strengthening of the coating system [7–11]. For example, the amorphous phase enhances adhesion to the substrate but dissolves quickly in body fluids and thus, adversely affects bone formation. A stable HA coating is required for good biointegration by minimizing the soluble phases. Moreover, various post-treatments are studied for restoration of pure HA from as-sprayed calcium phosphate phases using heat treatments [12,13] or laser treatments [14,15].

Atmospheric plasma spraying (APS) is the main thermal spraying method for the manufacture of HA coatings with thickness range 50–200  $\mu\text{m}$ . The vacuum plasma spraying (VPS) process is employed when a non-oxidizing atmosphere is required. A titanium bond coat can be sprayed prior to deposition of the HA top coat with the VPS process. Numerous APS process parameters are applied and studied with regards to the induced HA coatings' properties [1,2,16] and have been compared with VPS HA deposits [7,17]. The HA coatings produced by VPS are claimed to have high purity and dense, and have good mechanical properties [6,9,18]. HA powders can be sprayed using combustion flame spraying, high-velocity oxy-fuel or detonation

gun (D-gun) spraying processes [10,19–21]. Large particle size is usually selected to avoid the formation of amorphous calcium phosphate in the APS coatings. Due to incomplete melting of the coarse powder pure HA is believed to be retained in the core of the droplet, but at the expense of the mechanical properties of the coating.

The thermal spray process can be considered as a flexible manufacturing tool to achieve appropriate bioactive coatings. Varying the feedstock powder materials and carrying out original controlled atmosphere plasma spraying (CAPS) are of interest to build-up HA coatings with better mechanical properties for the design of enhanced HA coated implants. In this work, two types of spherical HA powder, namely, spray-dried hydroxyapatite (SDHA) and spheroidized hydroxyapatite (SHA) powders were sprayed using the High-pressure plasma spraying (HPPS), APS and inert plasma spraying (IPS) modes in a CAPS system. HPPS can reduce porosity of ceramic coatings and therefore improves the mechanical properties [22]. In this work, the main characteristics and requirements of the HPPS process for production of HA bioceramic are described. Usual APS spraying parameters with an argon–helium (Ar–He) plasma gas mixture were used as reference. In addition to a good flowability, spherical HA powder gives APS coating with highly lamellar structures [23,24]. The aim of this work is to study the influence of chamber pressure and atmosphere in CAPS on the production of SDHA and SHA coatings. Typical plasma spraying parameters such as carrier gas flow rate and plasma gas mixture were investigated with a surrounding inert atmosphere up to 250 kPa using a conventional thermal plasma gun. The thermally sprayed SDHA and SHA coatings in controlled atmosphere for three different pressures are investigated and compared with IPS and APS coatings.

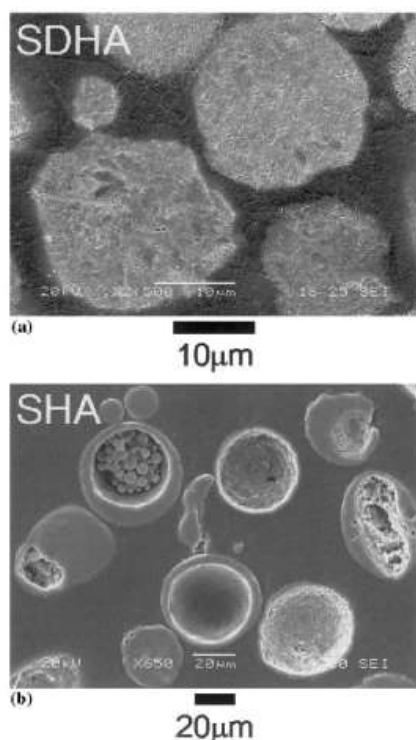


Fig. 1. SEM cross-section views of SDHA (a) and SHA (b) powder feedstocks.

## 2. Materials and processes

### 2.1. Powder processing

The SDHA powder was prepared using a wet chemical reaction procedure described in a previous paper [25]. The SHA powder was obtained using either combustion flame or thermal plasma flame [26]. For this study, HA spheroidization was achieved using a SG-100 plasma gun (Praxair Surface Technologies, USA) with SDHA (45–75  $\mu\text{m}$ ) as starting powder. Spheroidization parameters (power, stand-off distance, powder feed rate) were selected in order to allow maximum retention of crystalline HA after heat-treatment (800  $^{\circ}\text{C}$  2  $\text{h}^{-1}$  per air). SDHA and SHA batches with 35 and 47  $\mu\text{m}$  median particle size diameter, respectively (particle size analyser: Fritsch A22 Compact),



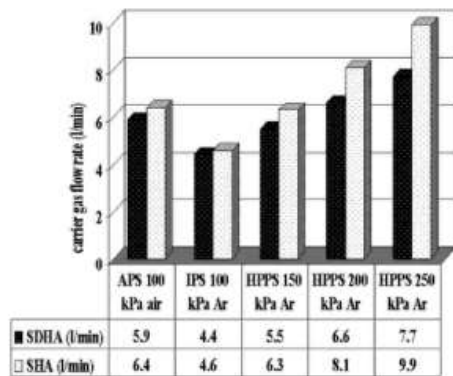


Fig. 2. Carrier gas flow rates for the CAPS spraying of SDHA and SHA in the APS, IPS and HPPS modes.

were obtained. In Fig. 1, cross-section views of SDHA (a) and SHA (b) mounted powders obtained with a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-3600L) are shown. Both HA powders exhibit a regular spherical shape but material distribution within a particle is varied. The SDHA material is predominantly porous while the SHA powder is made of apparent hollow spheres of HA. Moreover, smaller secondary SHA spherical particles could be trapped in some primary particles. The complete SHA particles observed in the SEM are found to be denser than SDHA.

## 2.2. Substrate preparation

Ti-6Al-4V  $25 \times 30 \times 3$  mm<sup>3</sup> specimens were grit blasted with 350  $\mu$ m white alumina grits and cleaned with ethanol in an ultrasonic bath. The average measured (Hommel surface tester T500) surface roughness ( $R_a$ ) of the grit-blasted Ti-6Al-4V plates was 3.0–3.5  $\mu$ m.

## 2.3. Controlled atmosphere plasma spraying

Plasma spraying experiments were carried out using a CAPS system (Sulzer-Metco, Switzerland) [27]. The CAPS system has an 18-m<sup>3</sup> chamber, which could operate in a controlled atmosphere of air, argon or nitrogen from 2 to 350 kPa. During the spray operation, the CAPS atmosphere (environment and plasma gases) was cooled and recycled. The CAPS system is a multi-process plasma equipment. In addition to conventional spraying processes such as APS or IPS (100 kPa, air or argon) and VPS (<100 kPa, air or argon), the system allows the deposition of HPPS coatings using a surrounding atmosphere in the 100–350 kPa pressure range. In this work, HPPS HA coatings were sprayed using inert gas pressures up to 250 kPa.

### 2.3.1. High-pressure plasma spraying process

In previous studies on HPPS [28–30] coatings, the influence of the atmospheric pressure surrounding the plasma jet was discussed. A high-pressure shortens the plasma plume (the length is approximately two times shorter at 300 kPa than at 100 kPa), thus decreasing the free path length of the plasma elements [28]. HPPS arc resistance is increased, leading to higher input voltage. But, measured heat losses through water-cooled nozzles are also higher due to heat concentration close to the electrode. Consequently, the resultant plasma power efficiency decreases with increasing pressure. Nevertheless, this is believed to result in steeper temperature gradients and higher axial temperatures, which corresponds to a concentrated energy density within the HPPS plasma. Furthermore, due to the surrounding argon gas that ionises at high temperatures, a plasma jet in argon atmosphere exhibits a higher temperature range than in air [31]. A plasma gas mixture with a rather high H<sub>2</sub> content and moderate plasma gas flow rate as conventionally used in APS are not suitable for HPPS. Low hydrogen content is needed to prevent nozzle damage [22]. High plasma-gas flow rate is better suited to minimize cooling losses in the nozzle with addition of helium to compensate for low hydrogen content [32]. Measured ‘in-flight’ particle velocities are lower for HPPS than for APS [22,30]. However, HPPS particle velocity range is not markedly below that for APS due to the use of a high plasma-gas flow rate.

### 2.3.2. High-pressure plasma spraying of hydroxyapatite material

The APS (100 kPa, air) plasma parameters were selected to be consistent with previous work on SHA APS coatings [33] with an Ar-He plasma gas mixture. Due to the low energy of such plasma (without hydrogen content), the spraying experiments were carried out without any detrimental effect on nozzle at high pressure. Moreover, the same plasma gas mixture was kept whatever the mode used, i.e., APS, IPS or HPPS up to 250 kPa. A small injector diameter of 1.1 mm was used to allow the powder to penetrate and cross a constricted and denser plasma jet at high pressure. For the two materials, prior to HPPS coating, powder beam deflection through the plasma jet was measured for APS, IPS and HPPS (250 kPa, argon). The targeted value for deflection was 3.5°, which is typical for ceramic material. Assuming linear fitting with experimental deflection values, carrier gas flow rates were calculated (Fig. 2). As expected, the carrier gas flow rate had to be increased with pressure. Furthermore, it can be seen that carrier gas flow rate was somewhat higher for SHA than for SDHA, especially when the pressure was close to the highest. This exhibits the existing difference between the two powders (flowability, density, and particle size range). These preliminary

experiments also led to setting of different spraying distances for each HA powder based on spraying efficiency. SDHA and SHA CAPS parameters are listed in Table 1. The number of torch passes was determined to obtain a coating thickness of about 250  $\mu\text{m}$  for APS SDHA reference coating.

### 3. Results

#### 3.1. Structure of CAPS HA coatings

The SEM cross-section views of CAPS SDHA coatings sprayed in the HPPS, IPS and APS modes are given in Fig. 3. The coating density corresponds to the CAPS chamber's pressure. The SHA coatings were found to be denser than SDHA coatings but pressure-dependent densification was observed, too. The APS coatings are virtually free of cracks in comparison with the numerous small microcracks that were detected using SEM at high magnification particularly for HPPS, SDHA and SHA coatings. However, large and detrimental cracks were never observed within the HA CAPS coatings. Defects like unmelted HA particles were rarely detected in the SEM.

Subsequent Vickers microhardness measurements (Shimadzu HMV-2000, Japan) at a low load (0.1 kgf) and a short loading time (15 s) were applied. Indentation tests were carried out on polished cross-sections,

first on free-standing samples and then on mounted samples corresponding with pores filled with resin (Fig. 4). The highest Vickers microhardness value was measured on HPPS HA coating at 250 kPa. Hardness values are direct evidence for densification of the coatings and enhanced contact between lamellae (if no significant differences between mechanical properties of different calcium phosphates and amorphous phase are assumed). Thus, the pressure-dependent densification can also be established with no significant difference between SDHA and SHA powder feedstocks. HA deposits in response to the metallographic preparation can give different material removal which creates artificial porosity that cannot be distinguished readily (e.g., using image analysis) from intrinsic porosity. But, pressure-dependent hardening is still observed with resin impregnated specimens. Consequently, it is assumed that the metallographic preparation with or without mounting reinforcement of such brittle material did not affect the observed coatings' features.

As additional qualitative analysis is needed in order to observe the lamellar structure of the CAPS HA coatings, chemical etching (2% diluted nitric acid and etching time 5–15 s) were performed on polished cross-sectioned specimens. In Fig. 5, typical chemically etched cross-sections of (a): APS (100 kPa, air) and (b): HPPS (250 kPa, argon) SDHA coatings are shown. Chemical etching preferentially removes amorphous material from the surface [4]. For the APS (100 kPa, air) SDHA coating, the HA particles are poorly melted and surrounded by thin amorphous boundaries. The HPPS (250 kPa, argon) SDHA coating is very different with large, continuous and dense etched areas. A typical lamellar and homogeneous structure with well-flattened splats is observed. Chemical etching is also revealing some hollow spherical shape particles that are probably spheroidized and embedded HA particles.

#### 3.2. Phase composition of CAPS HA coatings

##### 3.2.1. X-ray diffraction analysis

Non destructive phase composition of the HA CAPS coatings were investigated using X-ray diffraction (XRD) analysis (MPD 1880 diffractometer, Philips) on coating surface (Cu radiation, 30 mA/40  $\text{kW}^{-1}$ , step size  $0.02^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ ). The different XRD raw profiles are illustrated in Figs. 6 and 7 for SDHA and SHA, respectively, in the  $2\theta$  range from 22 to  $38^\circ$ . Referring to joint committee on powder diffraction standards (JCPDS) cards, usual calcium phosphates ( $\alpha$ - and  $\beta$ -TCP, TTCP) and CaO phases were used to determine qualitatively the phase composition of as-sprayed CAPS HA coatings. Thus, all peaks with high relative intensity ( $I > 35$ ) were labelled for each identified phase.

Table 1  
CAPS spraying parameters for SDHA and SHA powder feedstock

Substrate	Grit blasted Ti-6Al-4V		
HA powder	SDHA	SDHA	SDHA SHA
CAPS mode	APS	IPS	HPPS
Pressure (kPa)	100	100	150 200 250
Atmosphere	Air	Argon	Argon
Plasma gas	Ar: $9.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ He: $3.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$		
Plasma gun	F4-MB		
Arc current	600 A		
Nozzle diameter	6 mm		
Injector diameter	1.1 mm		
Carrier gas	See Fig. 2		
Spraying distance	100 mm (SDHA)	120 mm (SHA)	
Powder feed rate	$8 \text{ g min}^{-1}$		
Torch speed	$1250 \text{ mm s}^{-1}$		
Pre-heating	120–150 °C		
Cooling substrate	Yes		



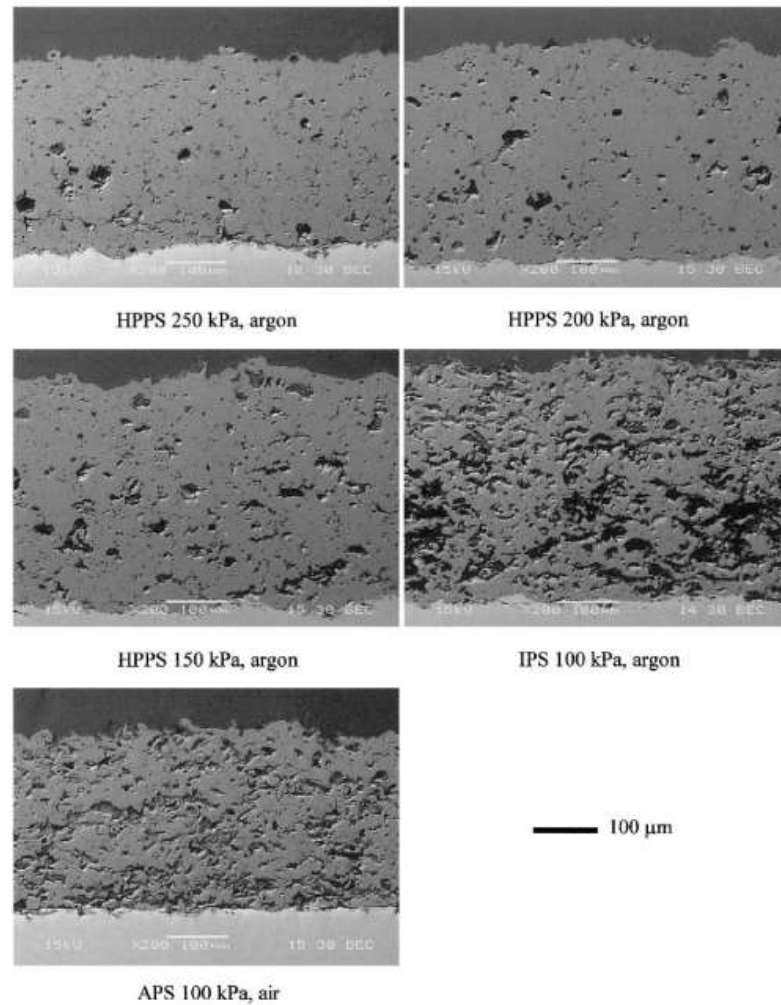


Fig. 3. SEM cross-section views of CAPS SDHA coatings for different spraying modes and high-pressures.

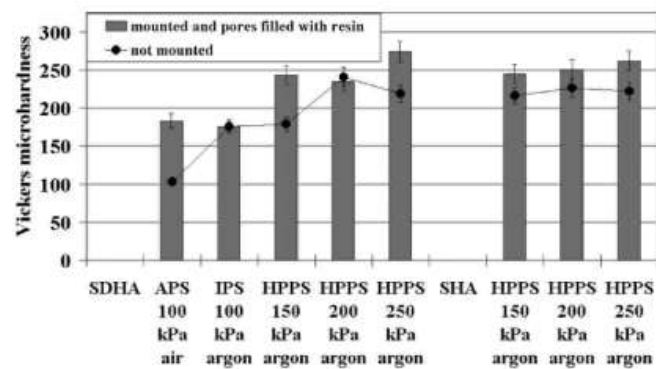


Fig. 4. Hardness tests on the raw material and with resin impregnation for mounted samples.

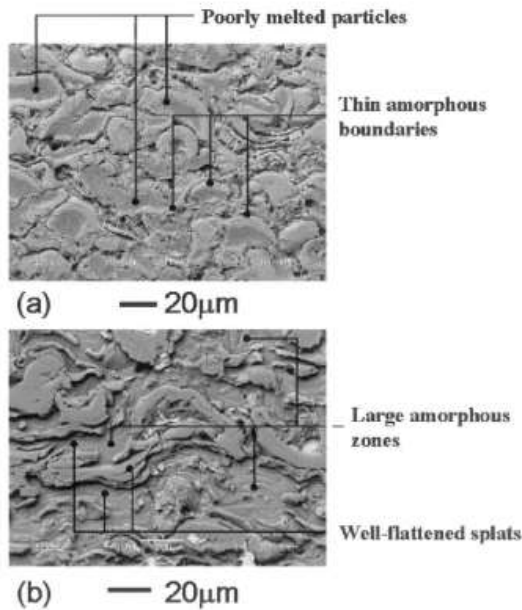


Fig. 5. Etched cross-section SEM view of SDHA coatings, (a) APS, (b) HPPS at 250 kPa.

XRD profiles show a continuous decrease of HA peak intensities corresponding with pressure-dependent amorphization of HA in the SDHA and SHA coatings. Moreover, low-intensity peaks of calcium phosphates (TTCP and TCP) were detected. This means that calcium phosphate phases were present in small amounts within the SDHA and SHA coatings even though the pressure was raised in the CAPS chamber. The SDHA coatings contain a small amount of  $\alpha$ -TCP at ambient pressure and  $\beta$ -TCP or TTCP at high pressure. The SHA coatings did not exhibit significant peaks that could be attributed clearly to phases other than HA

except TTCP with a very low intensity peak around  $30^\circ$ . Pure HA is the only crystalline phase when SHA is sprayed in the HPPS mode. In addition, the CaO phase (an insoluble species) was not detected by XRD in the SDHA and SHA coatings. The HA relative crystallinity ( $C_r$ ) for SDHA and SHA was calculated by using the following equation where  $A_{[211]}$  is the integrated area intensity of the main peak  $[2\ 1\ 1]$  of HA:

$$C_r(\%) = \frac{A_{[211]_{\text{As-sprayed coating}}}}{A_{[211]_{\text{Starting powder}}}} \times 100. \quad (1)$$

The results are summarized in Fig. 8. Pressure-dependent amorphization of CAPS HA was quantified with no difference between SDHA and SHA. Applying HPPS at 250 kPa, HA coatings were highly amorphous with only 10% of crystalline HA while IPS and APS coatings retained more crystallized HA with  $C_r$  of  $\approx 50\%$ . Heat transfer between plasma and HA particles were gradually and continuously improved when the pressure in the CAPS chamber was increased. This results in a higher amorphous content at a high pressure without crystallization of other calcium phosphates as shown in the XRD profiles.

### 3.2.2. Infrared spectroscopic analysis

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) provides data about the molecular structure and composition even for small amounts of calcium phosphates. Using a Nicolet 560 Spectrophotometer (Nicolet, USA), FTIR analysis was applied in the transmission mode in the range of  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  (resolution  $4\text{ cm}^{-1}$ ) to powder obtained from grinding of coatings, mixed with potassium bromide (KBr) and pelletized. The various calibrated FTIR raw spectra are given in Fig. 9 for SDHA feedstock.

According to several authors [35,36], the measured spectra are typical of OHA, which is a hydroxyl ion-deficient metastable HA material, i.e.  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-}$ .

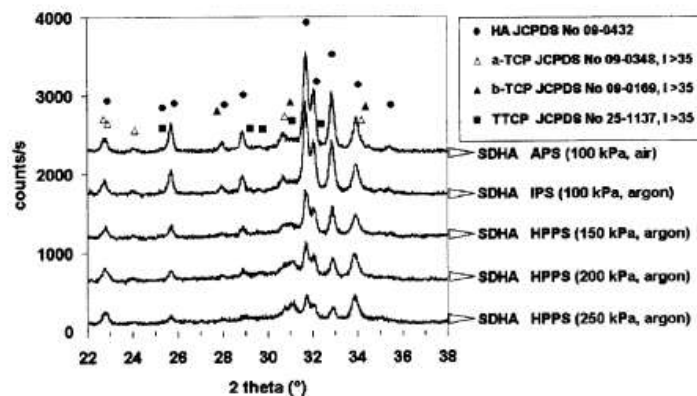


Fig. 6. XRD profiles for different spraying modes and pressures applied to SDHA.



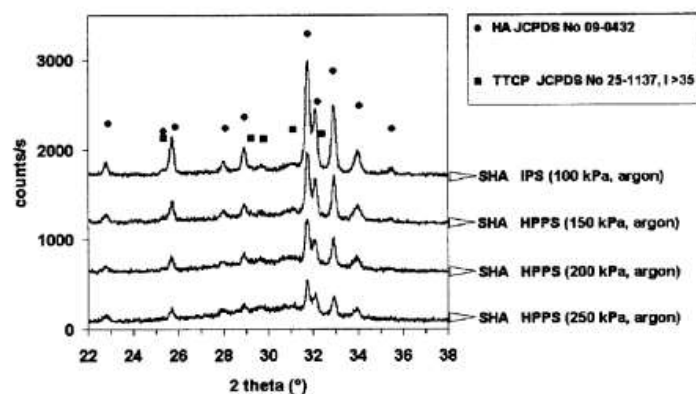


Fig. 7. XRD profiles for different spraying modes and pressures applied to SHA.

$2xO_x[ ]_x$  (with  $x < 1$  and where  $[ ]$  is a vacancy) and an amorphous phase. The OHA phase corresponds to a solid solution or a combination of HA and stoichiometric  $Ca_{10}(PO_4)_6O$  oxyapatite [34] by removal of structural water from the lattice of HA depending on heating and cooling rates during the thermal spray process. In Fig. 9, the  $OH^-$  band at  $3572\text{ cm}^{-1}$  exhibits relative transmittance which decreases with spraying pressure and disappears above 150 kPa. This means that OHA and amorphous calcium phosphate are actually present at ambient pressure while only amorphous calcium phosphate material corresponds to a greater depletion of  $OH^-$  groups in the structure at a high pressure (for both SDHA and SHA). IR band shape and split can be related to the crystallinity of HA material. For SDHA and also for SHA HPPS coatings, it might be seen qualitatively that P–O groups characteristics bands (around  $1000$ ,  $600$  and  $450\text{ cm}^{-1}$ ) are broader with minor splitting. In line with XRD results, the broadening of IR bands corresponded to a continuous higher content of amorphous calcium phosphate when the pressure increased. The band near  $2400\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the presence of carbon dioxide within the atmosphere during FTIR measurement [13].

#### 4. Discussion

The investigation that has been performed using a CAPS system gives the opportunity to assess the characteristics of HPPS plasma jet and HPPS HA coating formation. In addition, it reveals the main features of the as-sprayed CAPS HA coatings, and provides vital indicators for improvement and future developments for HA coatings. Furthermore, some basic distinctions among SDHA and SHA CAPS coatings were discussed.

##### 4.1. High-pressure plasma spraying process

For bioceramic HA sprayed in the HPPS mode, the results were found to be different from those described in previous investigations [28,29,32]. This study employed the same composition and gas flow rates for the plasma gas mixture and the same powder deflection for all spraying experiments, both in the high-pressure mode and atmospheric pressure modes. This allowed the explicit influence of surrounding gas pressure to be assessed from the HA CAPS coatings. Phase composition and crystallinity of the CAPS HA coatings showed a strong correlation with the energy transfer from the plasma to the HA particles, especially the heating efficiency. Both SDHA and SHA CAPS coatings showed gradual and continuous enhancement of the heat transfer, which induced a better melting of the droplets with a higher pressure setting in the CAPS chamber. This was confirmed through XRD and FTIR analyses, which allowed detection of the OHA phase and amor-

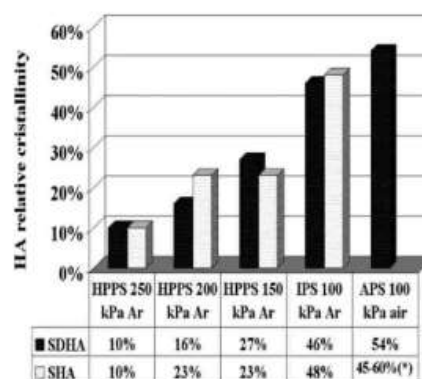


Fig. 8. Relative crystallinity ( $C_r$ ) for different spraying modes and pressures (\*after [24]).

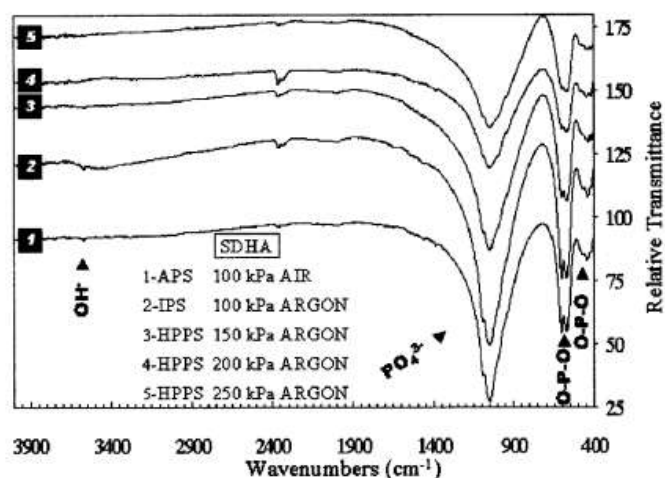


Fig. 9. SDHA powder feedstocks: FTIR spectra for different spraying modes and pressures.

phous calcium phosphate with a higher amorphous phase content and lower OHA content at 250 kPa. The corresponding plasma input and effective powers with corresponding ratio (torch efficiency) are given in Fig. 10. The effective power that considers the heat losses into cooling water and the corresponding torch efficiency decreased drastically when pressure increased to 250 kPa. But, this decrease did not affect the heating capacity of the HPPS plasma. These results clearly establish a major property of HPPS, that is a high heating efficiency due to a pressure effect coupled with a high-energy density plasma within a shortened jet. Moreover, with conventional adjustment of powder deflection, the resultant HPPS coatings' thickness were in a same range as those for APS. Despite the rearrangement of temperature distribution within the HPPS plasma plume, HPPS process did not require specific experimental changes to achieve a sufficient spraying efficiency.

#### 4.2. CAPS HA coatings

The HPPS mode corresponds to a better melting of the HA particles, which contributes to a better spreading of the droplets upon impact, a better contact between lamellae and consequently, to a better densification of HPPS coatings. Amorphous zones within the coatings correspond to high temperature and high solidification rate regions. For APS (100 kPa, air), HA coatings resulted in a typical agglomerated microstructure of HA particles that could be considered as composite HA within an amorphous binder. During coating build-up, overlapping of these partially melted particles creates heterogeneous material with pores give rise to poor mechanical properties. The HPPS (250 kPa,

argon) HA coatings with large, continuous and dense amorphous areas led to a lamellar and homogeneous structure with well-flattened splats that could play a role for uniform compliance to the substrate's topography, which subsequently enhances coating adhesion. It is proposed to select the appropriate degree of melting of the powder in order to control the coating microstructure when using CAPS. This is especially true for achieving uniform coating density, maximum adhesion between particles and at the substrate/coating interface.

When the plasma torch power is increased, the amorphous content in HA increased and calcia precipitated (with crystallized TTCP and TCP) within APS [1,2,16] and VPS [11] HA coatings. In this study, using a rather high 30 kW input power, the torch efficiency dropped dramatically from 40% down to  $\approx 25\%$  when pressure in the CAPS chamber increased up to 250 kPa (Fig. 10). Despite a decreasing torch efficiency, OHA with a

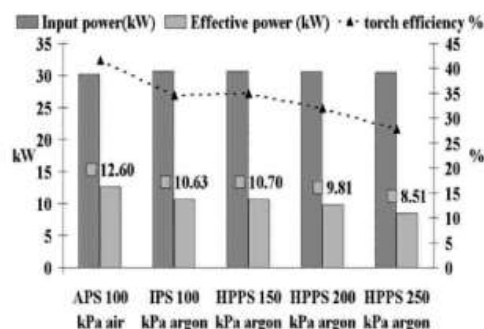


Fig. 10. Electrical power balance for different spraying modes and pressures.



high amorphous content for both SDHA and SHA HPPS coatings were obtained. Thus, a pressure-dependent de-hydroxylation occurred due to a better heat transfer but without loss of phosphate groups that is known to form TTCP and CaO [10] when extremely high temperatures are generated. Heat-treatments in air around 700–800 °C significantly restored crystalline HA in the HPPS HA coating [2].

Compared with crystalline HA, amorphous calcium phosphate dissolves quickly in a physiological environment. Crystalline HA is often promoted but amorphous calcium phosphate is favourable when rapid bone formation is necessary. Tsui et al. [11] suggested that a thin amorphous calcium phosphate layer on the metallic surface could be beneficial. Therefore, CAPS experiments that allow build-up HA deposits with strictly controlled and reproducible amorphous content without CaO are very promising. It could be possible to adjust in vivo dissolution properties by tailoring the phase composition of the coating to promote appropriate bone growth and to meet special requirements from the surgeon regarding his patient's age and weight.

#### 4.3. Spray-dried hydroxyapatite and spheroidized hydroxyapatite powder feedstocks

Particle size, shape and morphology are key parameters that greatly influence the final microstructure and composition of HA coatings [18,26]. In this study, both powders were spherical with a fairly similar median particle size. However, SDHA is porous and SHA, on the other hand, is dense. The flowability of SDHA and SHA in the powder feeder is dramatically different: 2.27 g s<sup>-1</sup> for SHA and only 0.18 g s<sup>-1</sup> (with powder flowing in a pulsating manner for SDHA) according to ASTM B213-90 [37]. The good flowability is a great advantage of SHA powder to process highly reliable coatings with reproducible spraying parameters. Furthermore, a spherical shape is best in promoting homogeneous heating of the particles in the plasma. In addition, dense material is better than porous material for the energy transfer to the core of the particle during plasma spraying. Moreover, fine secondary SHA spherical inner particles can be released and heated easily in the plasma plume. In this context it is claimed that SHA is the best choice to achieve dense and coherent coatings with well-flattened splats, which improve mechanical properties of HA coatings [24].

Similar continuous densification and amorphization of both SDHA and SHA coatings in the HPPS mode were obtained. The same range of relative crystallinity was determined using XRD analysis. The microstructure and Vickers microhardness values of SDHA and SHA did not show a significant difference between the two powders. However, XRD profiles (Figs. 6 and 7) are slightly different. There is a large and broad diffuse

HA peak for SHA coatings at 250 kPa and small amount of TTCP at all pressure settings. While for the SDHA coatings, there is a lower broad diffuse peak, peaks at around 31° correspond to crystalline  $\alpha$ -TCP when sprayed at ambient pressure and  $\beta$ -TCP or TTCP phases when sprayed at high-pressure. No additional information was provided by the FTIR analysis. Further investigation is needed to assess the existing slight difference between SDHA and SHA CAPS coatings.

## 5. Conclusions

In this study, two spherical HA powders, i.e. SDHA and high-flowability SHA powders were sprayed with suitable parameters using a CAPS system. The surrounding high-pressure in the CAPS chamber influenced the HA coatings' microstructures and phase compositions. The high-pressure environment also led to a better heating of the powder despite a dramatic drop in torch efficiency. Thus, continuous pressure-dependent amorphization and densification of HA coatings were obtained during the plasma spray process. This resulted in formation of de-hydroxylated OHA phase and a high amorphous phase content in the HA HPPS coatings. Only a small amount of other calcium phosphates (TTCP and TCP) crystallized, but CaO was never detected using XRD technique. HPPS process results in a high heating efficiency capable of melting the two types of powders easily, which consequently annihilates the actual important difference in heat transfer capability of the porous (SDHA) and dense (SHA) powders. Only slight differences were obtained from the XRD profiles with a higher broad diffuse peak for SHA at 250 kPa, but further analysis is needed to compare the existing difference between SDHA and SHA CAPS coatings. Using CAPS can be therefore effective in controlling the degree of melting of the HA powder, and thus, in controlling the coating microstructure. This results in the capability of controlling 'in vivo' dissolution properties by tailoring the phase composition of the coating to promote appropriate tissue growth. Furthermore, coatings with appropriate characteristics could also be easily sprayed by CAPS with adequate amount of dense (or porous) and amorphous (or crystalline) phases at the most suitable locations in the prosthesis.

## Acknowledgements

Financial assistance in the form of research grant JT ARC 4/96 (Nanyang Technological University, Singapore) is gratefully acknowledged. The authors also thank Mr. Cao Yahui and Dr. Fu Lei for their assistance in the powder processing. This study was sup-

ported in part by NTU, Singapore (Tan Chin Tuan academic exchange fellowship). Mrs. N. De Dave is acknowledged gratefully for her support in the sample preparation.

## References

- [1] R. Mc Pherson, N. Gane, T.J. Bastow, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 6 (1995) 327.
- [2] K.A. Gross, C.C. Berndt, *J. Biomed. Mater. Res.* 39 (1998) 580.
- [3] K.A. Gross, C.C. Berndt, H. Herman, *J. Biomed. Mater. Res.* 39 (1998) 407.
- [4] K.A. Gross, C.C. Berndt, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 5 (1994) 219.
- [5] K.A. Gross, C.C. Berndt, D.D. Goldschlag, V.J. Iacono, *Int. J. Oral Maxillofac. Impl.* 12 (1997) 589.
- [6] S.W. Ha, R. Reber, K.L. Eckert, M. Petitmermet, J. Mayer, E. Wintermantel, C. Baerlocher, H. Gruner, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1) (1998) 81.
- [7] F. Brossa, A. Cigada, R. Chiesa, L. Paracchini, C. Consonni, *Biomed. Mater. Eng.* 3 (3) (1993) 127.
- [8] C.Y. Yang, R.M. Lin, B.C. Wang, T.M. Lee, E. Chang, Y.S. Hang, P.Q. Chen, *J. Biomed. Mater. Res.* 37 (1997) 335.
- [9] V. Sergo, O. Sbaizero, D.R. Clarke, *Biomaterials* 18 (1997) 477.
- [10] S.R. Brown, I.G. Turner, *Surf. Eng.* 14 (4) (1998) 309.
- [11] Y.C. Tsui, C. Doyle, T.W. Clyne, *Biomaterials* 19 (1998) 2015.
- [12] H. Ji, P.M. Marquis, *Biomaterials* 14 (1993) 64.
- [13] K.A. Gross, V. Gross, C.C. Berndt, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1) (1998) 106.
- [14] P. Cheang, K.A. Khor, L.L. Teoh, S.C. Tam, *Biomaterials* 17 (1996) 1901.
- [15] X. Ranz, L. Pawlowski, L. Sabatier, R. Fabbro, T. Aslanian, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, May 22–26, 1998, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1998, p. 1343.
- [16] C.Y. Yang, B.C. Wang, E. Chang, J.D. Wu, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 6 (1995) 249.
- [17] K.A. Gross, C.C. Berndt, Proceedings of the 2nd Plasma-Technik Symposium, Lucerne, Switzerland, June 5–7, 1991, in: S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll (Eds.), 1991, p. 159.
- [18] R.B. Heimann, T.A. Vu, *J. Therm. Spray Technol.* 6 (2) (1997) 145.
- [19] J.C. Knowles, K. Gross, C.C. Berndt, W. Bonfield, Proceedings of the 8th International Symposium on Ceramics in Medicine, Ponte Vedra, FL, USA, November 1995, in: J. Wilson, L.L. Hench, D. Greenspan (Eds.), 1995, p. 311.
- [20] K.A. Khor, C.S. Yip, P. Cheang, *J. Therm. Spray Technol.* 6 (1) (1997) 109.
- [21] H.C. Gledhill, I.G. Turner, C. Doyle, *Biomaterials* 20 (4) (1999) 315.
- [22] S. Sodeoka, M. Suzuki, K. Ueno, *J. Therm. Spray Technol.* 5 (3) (1996) 277.
- [23] P. Cheang, K.A. Khor, *Biomaterials* 17 (1996) 537.
- [24] S.W.K. Kweh, K.A. Khor, P. Cheang, *Biomaterials* 21 (2000) 1223.
- [25] S.W.K. Kweh, K.A. Khor, P. Cheang, *J. Mater. Process. Technol.* 89–90 (1999) 373.
- [26] K.A. Khor, P. Cheang, Y. Wang, *J. Therm. Spray Technol.* 7 (2) (1998) 254.
- [27] S. Keller, M. Tommer, R. Clarke, A.R. Nicoll, Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference, 22–26 May 1995, Kobe, Japan, in: A. Ohmori (Ed.), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, 1995, p. 275.
- [28] D.A. Jager, D. Stöver, W. Schlump, Proceedings of the 5th National Thermal Spray Conference and exposition, 28 May–5 June 1992, Orlando, FL, USA, in: C.C. Berndt (Ed.), ASM international, Materials Park, OH, USA, 1992, p. 69.
- [29] S. Sodeoka, M. Suzuki, T. Inoue, Y. Ono, K. Ueno, Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference, 22–26 May 1995, Kobe, Japan, in: A. Ohmori (Ed.), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, 1995, p. 283.
- [30] T. Valente, L. Bertamini, M. Tului, Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference 7–11 October 1996, Cincinnati, OH, USA, in: C.C. Berndt (Ed.), ASM international, Materials Park, OH, USA, 1996, p. 463.
- [31] M. Leylaverigne, A. Vardelle, B. Dussoubs, Proceedings of the United Thermal Spray Conference, 15–18 September 1997, Indianapolis, IN, USA, in: C.C. Berndt (Ed.), ASM international, Materials Park, OH, USA, 1997, p. 459.
- [32] S. Sodeoka, M. Suzuki, T. Inoue, K. Ueno, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, May 22–26, ASM international, Materials Park, OH, 1998, p. 1437.
- [33] K.A. Khor, Y. Wang, P. Cheang, *Surf. Eng.* 14 (2) (1998) 159.
- [34] K.A. Gross, C.C. Berndt, P. Stephens, R. Dinnebier, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 3985.
- [35] A. Slosarczyk, C. Paluszkiwicz, M. Gawlicki, Z. Paszkiewicz, *Ceram. Int.* 23 (1997) 297.
- [36] S.R. Radin, P. Ducheyne, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 3 (1992) 33.
- [37] S.W.K. Kweh, Mast. Eng. Thesis, Nanyang Technological University, Singapore, 2000.